



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Otrzymywanie oraz charakterystyka kompozytów typu kryształ - kwazikryształ stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co

**Author:** Jacek Krawczyk

**Citation style:** Krawczyk Jacek. (2011). Otrzymywanie oraz charakterystyka kompozytów typu kryształ - kwazikryształ stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach  
Instytut Nauki o Materiałach

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

## **OTRZYMYWANIE ORAZ CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW TYPU KRYSZTAŁ-KWAZIKRYSZTAŁ STOPÓW AL-CU-FE I AL-CU-CO**

**mgr Jacek Krawczyk**

Promotor: prof. dr hab. Włodzimierz Bogdanowicz

Katowice 2011

*Za cenne uwagi i wskazówki oraz niezbędną pomoc, nie tylko merytoryczną, dzięki którym powstała niniejsza rozprawa, dziękuję*

***Panu prof. dr hab. Włodzimierzowi Bogdanowiczowi***

*Równocześnie pragnę podziękować wszystkim  
pracownikom Instytutu Nauki o Materiałach, którzy  
pomagali mi podczas prowadzenia badań*

## Spis treści

Spis treści .....	2
Streszczenie .....	4
Abstract .....	5
<b>1. Wstęp .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Kryształy .....</b>	<b>7</b>
2.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości .....	7
<b>3. Kwazikryształy .....</b>	<b>9</b>
3.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości .....	9
<b>4. Metody otrzymywania kryształów i kwazikryształów .....</b>	<b>15</b>
<b>5. Materiały kompozytowe .....</b>	<b>17</b>
5.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości .....	17
5.2. Metody otrzymywania kompozytów .....	19
<b>6. Geneza otrzymywania kompozytów zawierających fazy kwazikrystaliczne .....</b>	<b>21</b>
<b>7. Wytwarzanie kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej .....</b>	<b>22</b>
7.1. Rodzaje wytwarzanych kompozytów .....	22
7.2. Technologie ex situ i in situ .....	22
7.2.1. <i>Technologia ex situ</i> .....	23
7.2.2. <i>Technologia in situ</i> .....	24
<b>8. Kompozyty na bazie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co .....</b>	<b>25</b>
8.1. Diagram równowagi fazowej układu Al-Cu-Fe .....	25
8.2. Diagram równowagi fazowej układu Al-Cu-Co .....	28
<b>9. Stabilność kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej .....</b>	<b>33</b>
<b>10. Technika Bridgmana i celowość jej stosowania w produkcji kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej .....</b>	<b>35</b>
<b>11. Teza pracy .....</b>	<b>36</b>
<b>12. Cel pracy .....</b>	<b>37</b>
<b>13. Pierwiastki składowe .....</b>	<b>38</b>
13.1. Aluminium .....	38
13.2. Miedź .....	39
13.3. Żelazo .....	39
13.4. Kobalt .....	40
<b>14. Procedura otrzymywania .....</b>	<b>41</b>
14.1. Przygotowanie wsadu .....	41
14.2. Przetapianie wstępne .....	43
14.3. Krzepnięcie kierunkowe .....	44
14.3.1. <i>Klasyczna metoda Bridgmana</i> .....	44
14.3.2. <i>Zmodyfikowana metoda IFC</i> .....	47
14.4. Zestawienie przeprowadzonych procesów otrzymywania .....	51

14.4.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	51
14.4.2.	Stop Al-Cu-Co.....	52
<b>15.</b>	<b>Przygotowanie próbek do badań .....</b>	<b>54</b>
<b>16.</b>	<b>Rentgenowska analiza fazowa.....</b>	<b>57</b>
16.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	57
16.2.	Stop Al-Cu-Co.....	61
<b>17.</b>	<b>Monokrystaliczność osnowy i stabilność strukturalna .....</b>	<b>66</b>
17.1.	Metoda Lauego.....	66
17.2.	Stabilność .....	69
<b>18.</b>	<b>Mikroskopia świetlna.....</b>	<b>71</b>
18.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	71
18.2.	Stop Al-Cu-Co.....	74
<b>19.</b>	<b>Elektronowa mikroskopia skaningowa .....</b>	<b>77</b>
19.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	77
19.2.	Stop Al-Cu-Co.....	84
<b>20.</b>	<b>Mikroanaliza chemiczna.....</b>	<b>89</b>
20.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	89
20.2.	Stop Al-Cu-Co.....	92
<b>21.</b>	<b>Dyfrakcyjna topografia rentgenowska.....</b>	<b>96</b>
21.1.	Stop Al-Cu-Fe .....	96
21.2.	Stop Al-Cu-Co.....	98
<b>22.</b>	<b>Jednoosiowe statyczne rozciąganie.....</b>	<b>101</b>
22.1.	Rozciąganie przy zmiennych parametrach .....	102
22.2.	Moduł Younga.....	107
<b>23.</b>	<b>Badania uzupełniające.....</b>	<b>109</b>
23.1.	Dyfrakcja elektronowa .....	109
23.2.	Przewodnictwo temperaturowe .....	111
<b>24.</b>	<b>Analiza wyników .....</b>	<b>113</b>
<b>25.</b>	<b>Jakościowy model tworzenia włókna zbrojącego kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Fe .....</b>	<b>118</b>
<b>26.</b>	<b>Wnioski .....</b>	<b>122</b>
26.1.	Dotyczące obydwu stopów – Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co.....	122
26.2.	Dotyczące stopów Al-Cu-Fe .....	122
26.3.	Dotyczące stopów Al-Cu-Co.....	123
<b>27.</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>124</b>
	<b>Spis rysunków .....</b>	<b>128</b>
	<b>Spis tabel .....</b>	<b>133</b>
	<b>Literatura autorska .....</b>	<b>134</b>

## Streszczenie

W pracy podjęto problematykę otrzymywania *in situ* metodami kierunkowej krystalizacji, kompozytów o osnowie monokrystalicznej, zawierających frakcję fazy kwazikrystalicznej, występującej w postaci włóknistego zbrojenia. Dokonano wnikliwej analizy możliwości otrzymywania tego typu kompozytów, zarówno pod względem odpowiedniego wyjściowego składu chemicznego jak i pod względem wyboru techniki krzepnięcia kierunkowego.

Przeprowadzono procesy wytopu kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co o wybranych składach chemicznych przy użyciu metody Bridgmana oraz zmodyfikowanej metody nachylonego frontu krystalizacji (mIFC). Otrzymane kompozyty poddawano badaniom składu fazowego przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej. Przeprowadzono badania metodą Lauego w celu określenia monokrystaliczności osnowy oraz metodą topografii rentgenowskiej celem określenia zdefektowania materiału. Obserwacje mikrostruktury prowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego oraz elektronowego mikroskopu skaningowego, z pomocą którego, przy zastosowaniu przystawki EDXS, przeprowadzono także badania składu chemicznego. Określono, iż kompozyty na bazie stopu Al-Cu-Fe przy pewnym zakresie prędkości otrzymywania posiadają włókna o przekroju romboidalnym, równoległe do kierunku krzepnięcia kompozytów. W przypadku kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Co włókna zbrojenia mają w przekroju nieregularne kształty, a ich kierunek jest nachylony pod pewnym kątem do kierunku krzepnięcia. Po raz pierwszy dla tego rodzaju kompozytów w próbie jednoosiowego statycznego rozciągania wyznaczono zależności naprężenie-odkształcenie dla różnych temperatur. Wyznaczono również zależność modułu Young'a od temperatury. Dla kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe wykonano pomiary przewodnictwa temperaturowego w kierunku prostopadłym oraz równoległym do osi włókien zbrojenia.

W wyniku analizy danych eksperymentalnych ustalono, że metoda Bridgmana oraz zmodyfikowana metoda nachylonego frontu krystalizacji (mIFC) umożliwiają uzyskanie *in situ* stabilnych kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co, ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne i monokrystaliczną osnową. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono jakościowy model tworzenia włókna zbrojącego oraz określono parametry warunkujące otrzymanie tych kompozytów.

## Abstract

In this work was concluded that it is possible to obtain stable *in situ* composites of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co alloys with reinforcement containing quasicrystalline phases by the mIFC and Bridgman methods. The chemical compositions and technological parameters of processes for which it is possible to obtain stable CQ composites were determined. The composites morphology (especially reinforcement morphology) was examined for different parameters of obtaining process.

The materials for investigations were obtained in several stages using two different methods: the Bridgman method and the modified Inclined Front Crystallization (mIFC) method. In the first stage initial composition was chosen based on the Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co equilibrium diagram. The composite was studied using X-ray and electron diffraction, light-optical and scanning electron microscopy, X-ray topography and Laue diffraction. Specially prepared composite samples were subjected to uniaxial tension tests using a tensile testing machine in static conditions. Chemical microanalysis was performed using scanning electron microscope, equipped with an energy dispersive X-ray spectroscope. Using light-optical and scanning electron microscopes the morphology of reinforcement was specified. Based on the results of investigations, it was assumed that the composites of Al-Cu-Fe alloys have a reinforcement in the form of fibres with a rhomboidal cross-section, growing parallel to the solidification direction. In the case of composites based on Al-Cu-Co alloys, fibres have an irregular shape in cross-section and grow at some angle to the solidification direction. Both types of reinforcement include the quasicrystalline phase, respectively: icosahedral i-phase and decagonal D-phase. The fiber growth model was developed based on the redistribution of Aluminum concentration in the diffusion area on solidification front. Laue examination showed the presence of single-crystalline phase in the composite. This phase was the matrix of the composites. For some parameters of the Bridgman process, two-scale composites of Al-Cu-Co alloy were obtained. Such composites are characterized by two types of reinforcement with different scales of fiber diameters: nano-scale and micro-scale. The specimens were studied by the X-ray topography during uniaxial tension tests. CQ composites in the uniaxial tension test fractured by brittle mechanism.

## 1. Wstęp

Szybki rozwój przemysłu maszynowego i transportowego, a szczególnie lotniczego oraz samochodowego, powoduje konieczność stosowania coraz nowszych materiałów, spełniających wysokie kryteria konstrukcyjne, technologiczne i eksploatacyjne. Od nowoczesnych materiałów wymaga się wysokiej wytrzymałości i trwałości przy jednocześnie niskiej masie i niedużych kosztach wytwarzania. Warunki te mogą spełniać materiały kompozytowe, które dzięki możliwości szerokiej modyfikacji komponentów struktury, mogą być dostosowywane do wymaganej specyfiki potrzebnych elementów konstrukcyjnych. Wytwarza się więc kompozyty zawierające osnowę lub zbrojenie na przykład w postaci metalicznej, ceramicznej, polimerowej lub półprzewodnikowej. W ostatnich latach rozpoczęto również badania nad kompozytami o osnowie metalicznej, zbrojonymi fazami kwazikrystalicznym. Wynika to z właściwości kwazikryształów, które wykazują dużą twardość i odporność na ścieranie, mały współczynnik powierzchniowego tarcia dynamicznego oraz wysoką odporność korozyjną i stabilność w wysokich temperaturach.

Dotychczas uzyskiwane kompozyty zbrojone fazami kwazikrystalicznymi otrzymywano metodami *ex situ*, poprzez wprowadzenie do materiału osnowy wcześniej wytworzonych kwazikrystalicznych cząstek zbrojenia. Nie opublikowano do chwili obecnej informacji na temat otrzymywania tego typu kompozytów metodami wielofazowego krzepnięcia kierunkowego *in situ*, które to kompozyty zawierałyby zbrojenie w postaci włóknistej lub płytkowej. Tak otrzymane kompozyty mogą posiadać lepsze właściwości, w porównaniu z tymi otrzymanymi metodami *ex situ*, co stwierdzono w przypadku innych typów kompozytów. Stąd też kompozyty ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne oraz metody *in situ* ich otrzymywania są przedmiotem badań niniejszej pracy.



## 2. Kryształy

### 2.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości

Klasyczna definicja, przyjęta przed odkryciem kwazikryształów, określała kryształ jako fizycznie i chemicznie jednorodny oraz anizotropowy ciał stały o okresowo powtarzającym się w trzech wymiarach rozmieszczeniu atomów, jonów lub cząsteczek, czyli wykazujące tzw. translacyjny porządek dalekiego zasięgu. Pojawienie się jednak kryształów aperiodycznych, które pomimo wykazywania uporządkowania dalekiego zasięgu nie posiadały symetrii translacyjnej, wymusiło wprowadzenie nowej definicji. Międzynarodowa Unia Krystalograficzna rozszerzyła definicję kryształu, określając go jako ciało stałe, dające dyskretny (nieciągły) obraz dyfrakcyjny [1]. Definicja taka obejmuje również kwazikryształy.

Klasyfikacja kryształów dokonywana jest w oparciu o właściwości oraz charakterystykę ich budowy atomowej. Często spotykanym sposobem podziału kryształów jest klasyfikacja ze względu na rodzaj występujących w nich wiązań chemicznych, skład chemiczny lub stosunki stechiometryczne. Najbardziej czytelny i jednoznaczny jest jednak podział według ich elementów symetrii.

Rodzaj i przestrzenny rozkład wiązań chemicznych mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne kryształów, co było podstawą sformułowania pierwszego typu klasyfikacji, zgodnie z którą wyróżnia się kryształy o wiązaniach jonowych, kowalencyjnych, metalicznych oraz van der Waalsa. Odmienny podział oparty jest na składzie chemicznym i stosunkach stechiometrycznych, a dokonywany jest poprzez przydzielanie kryształów do odpowiednich grup, oznaczanych przy pomocy symboli literowych i cyfrowych.

Klasyfikacja na podstawie symetrii kryształów pozwala dokonać przyporządkowania do jednego z siedmiu układów krystalograficznych, a następnie w ich granicach do grupy punktowej i dalej do grupy przestrzennej. Podział na grupy punktowe uwzględnia 32 możliwości sklasyfikowania kryształów związane z morfologią postaci zewnętrznych. Grupy przestrzenne uwzględniają natomiast symetrię w budowie wewnętrznej (atomowej) kryształów i klasyfikują je w 230 układach [2].

Kryształy cechuje wiele ciekawych właściwości mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych i innych, dzięki którym wyróżniają się spośród ciał stałych. Szczególną cechą kryształów jest zmiana właściwości w zależności od kierunku w kryształach czyli anizotropia.

Rodzaj wiązań chemicznych, skład chemiczny i rodzaj struktury to podstawowe czynniki mające wpływ na właściwości fizyczne kryształów.

Gęstość kryształów jest wprost proporcjonalna do masy atomów komórki elementarnej sieci krystalicznej oraz stopnia jej wypełnienia. Gęstość ciał stałych, w tym kryształów, zawiera się w granicach od  $0,1 \text{ g/cm}^3$  do  $22,5 \text{ g/cm}^3$  [3].

Wśród anizotropowych właściwości mechanicznych, duża twardość cechuje większość kryształów. Zależy ona od typu wiązań chemicznych, rodzaju struktury oraz liczby koordynacyjnej. Najwyższą twardość uzyskują kryształy o wiązaniach kowalencyjnych oraz jonowych. Ścisłość objętościowa jest stosunkowo mała w przypadku kryształów o wiązaniach kowalencyjnych, jonowych i metalicznych natomiast dla kryształów o wiązaniach opartych na oddziaływaniach międzycząsteczkowych – dość znaczna. Użyteczną właściwością kryształów metalicznych pod względem praktycznych zastosowań jest ich plastyczność, która wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Spośród właściwości cieplnych wyróżnić można rozszerzalność oraz przewodnictwo cieplne. Pod względem rozszerzalności cieplnej rozróżnić można kryształy rozszerzalne izotropowo oraz anizotropowo, a także nieczułe na zmiany temperatury. Ta klasyfikacja w dużej mierze zależy od typu układu krystalograficznego. Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej zależą od rodzaju występujących w kryształach wiązań, a co za tym idzie – od sił międzyatomowych. Przewodnictwo cieplne jest właściwością zależną od kierunku w kryształach. Jedynie kryształy o strukturze układu regularnego są izotropowe pod względem tego rodzaju przewodnictwa. Zależy ono od typu struktury oraz rodzaju wiązań występujących w kryształach. W kierunku najsilniejszych wiązań w kryształach jest ono największe. Najwyższą wartością współczynnika przewodnictwa cieplnego cechują się kryształy o wiązaniu metalicznym. Przewodnictwo cieplne kryształów jest większe od przewodnictwa materiałów amorficznych.

Przewodnictwo elektryczne charakteryzuje możliwość występowania uporządkowanego ruchu elektronów i jest zależne przede wszystkim od rodzaju występującego wiązania – największe wartości osiąga dla kryształów z wiązaniem metalicznym ( $10^4 \div 10^9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [3].

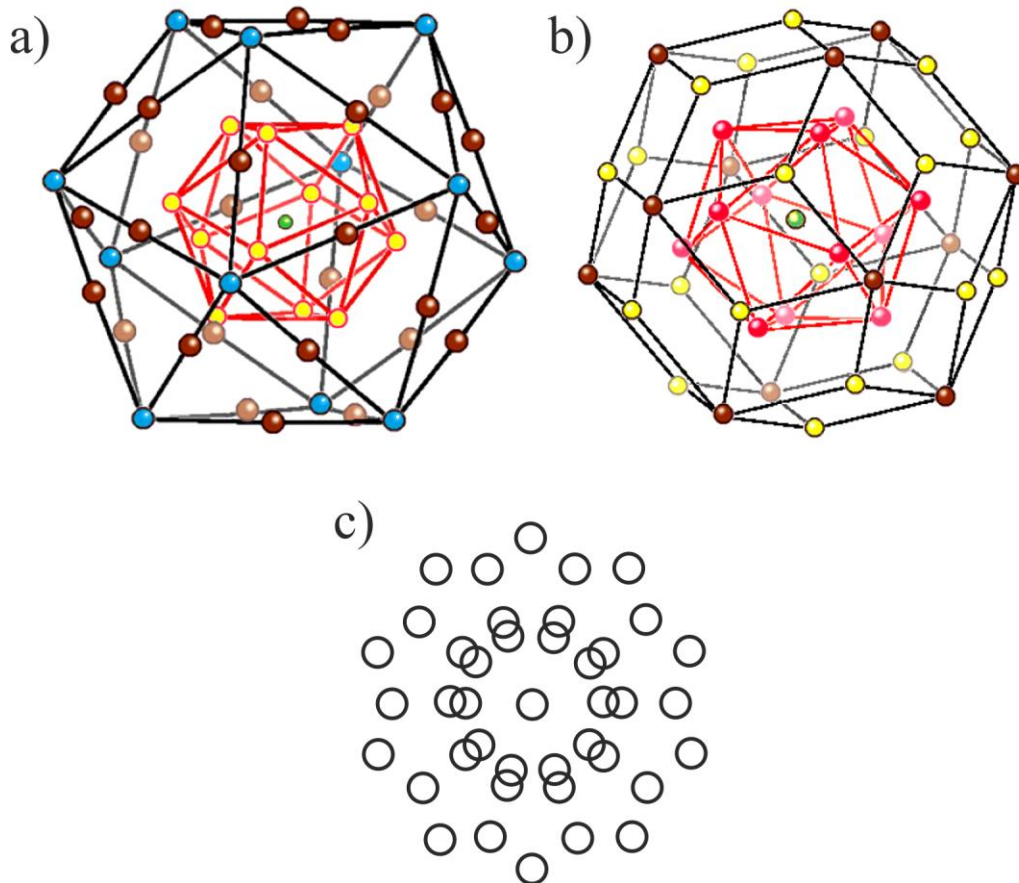
### 3. Kwazikryształy

#### 3.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości

Jedną z cech charakterystycznych dla kwazikryształów jest występowanie w ich strukturze lokalnych osi symetrii 5-krotnych, 8-krotnych, 10-krotnych i 12-krotnych [1]. Odkrycie w 1982 r. przez Shechtmana pięciokrotnej osi symetrii w otrzymanym stopie Al-Mn, spowodowało długotrwałą burzliwą dyskusję nad tego typu materia, a w rezultacie otworzyło pole dla nowych badań. Dopiero pod koniec 2011 roku przyznano autorowi odkrycia nagrodę Nobla, doceniając w ten sposób znaczenie tego osiągnięcia. Interesującym było, iż kwazikryształy posiadają właściwości różniące się od znanych dotychczas kryształów klasycznych i ciał amorficznych. Charakteryzują się uporządkowaniem kwaziperiodycznym dalekiego zasięgu oraz występowaniem osi symetrii „zabronionych” w krystalografii klasycznej [4]. W wyniku eksperymentalnego potwierdzenia możliwości otrzymywania wyraźnego obrazu dyfrakcyjnego od struktur aperiodycznych zostały zmienione kanony krystalografii i wprowadzono termin „kwazikryształ” [5].

Dla różnych kwazikryształów kwaziperiodyczne ułożenie motywu atomowego może występować wzdłuż jednej osi lub w płaszczyźnie bądź w trójwymiarowej przestrzeni, co odpowiada jednowymiarowym, dwuwymiarowym oraz trójwymiarowym kwazikryształom. W każdej z tych trzech grup do opisu struktury kwazikryształu potrzebne są elementarne jednostki budujące – klastery. Różnią się one od komórki elementarnej kryształów tym, że w budowie atomowej sąsiednie klastery mogą mieć wspólne atomy, czyli sąsiednie klastery mogą częściowo pokrywać się w przestrzeni.

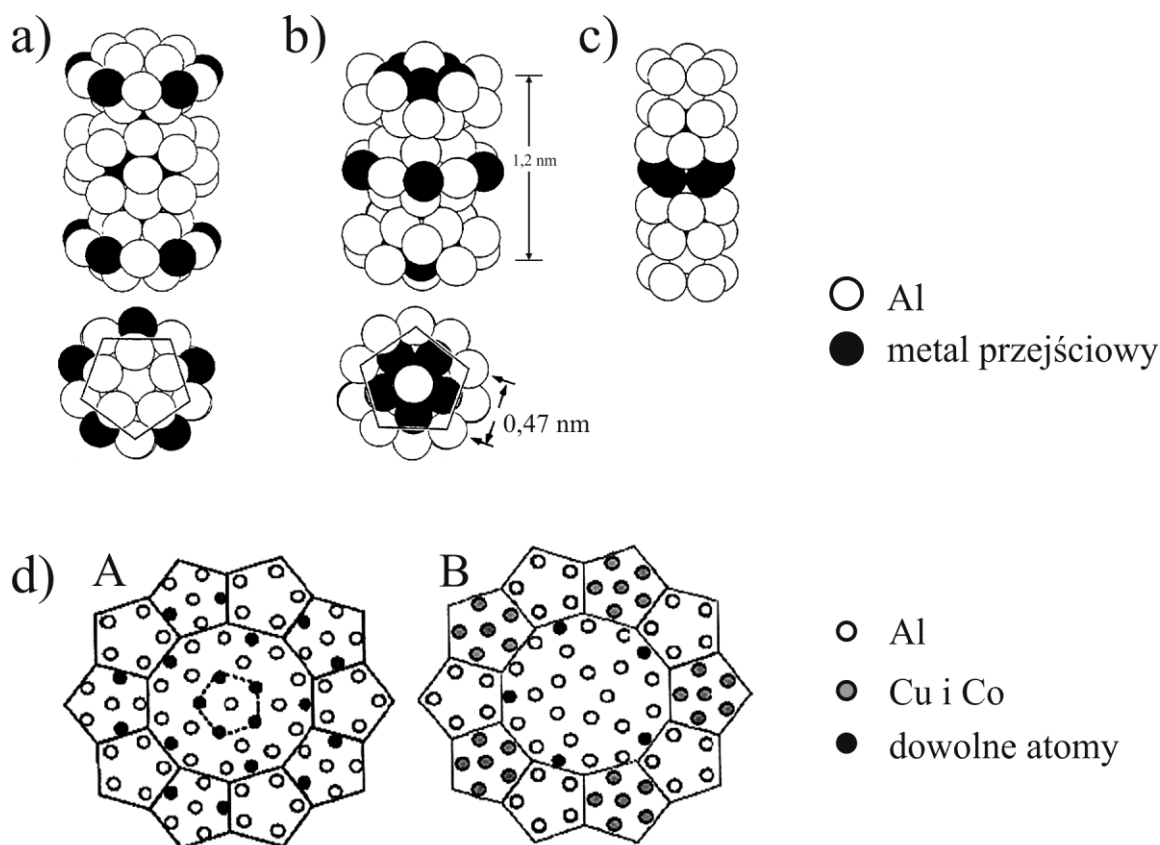
Do kwazikryształów trójwymiarowych należą kwazikryształy ikosaedryczne. W tym przypadku podstawowym klasterem tworzącym strukturę jest klaster Mackay’a (Rys.1a) lub bardziej rozbudowany klaster Bergmana (Rys.1b). Klaster Mackay’a składa się z trzech powłok, współosiowo nałożonych na siebie. Powłoki te tworzą postacie o symetrii ikosaedru: dwa ikosaedry z dwunastoma atomami każdy i ikosidodekaedr z 30 atomami. Średnica takiego podstawowego klastera wynosi około 0,6 nm, a odległość między dwoma klasterami – 2 nm. Rys. 1c przedstawia rozmieszczenie atomów w klasterze Mackay’a uwidocznione wzdłuż 5-krotnej osi symetrii.



**Rys. 1. Klaster Mackay'a (a), klaster Bergmana (b) i ułożenie atomów w klasterze Mackay'a wzdłuż osi 5-krotnej**

Atomy rozmieszczone na powłokach oznaczono kolorami: żółte - wewnętrzny ikosaedr, brązowe/czarne - ikosidodekaedr, niebieskie - zewnętrzny ikosaedr, zielony - atom centralny (a) i czerwone - wewnętrzny ikosaedr, żółte - dodekaedr, brązowe/czarne - zewnętrzny ikosaedr, zielony - atom centralny (b)

W kwazikryształach dekalonalnych, należących do dwuwymiarowych kwazikryształów, najmniejszą jednostką budującą jest klaster kolumnowy (Rys. 2a, Rys. 2b). Wewnętrzna kolumna pentagonalna klasterów podstawowych przedstawiona jest na Rys. 2c. Ze względu na periodyczność rozlokowania atomów wzdłuż 10-krotnej osi symetrii, w modelach struktury kwazikryształów dekalonalnych rozpatruje się najczęściej układy płaszczyzn, a dokładniej aperiodycznych warstw atomowych (Rys. 2d), prostopadłych do tej osi. Periodyczność warstw atomowych może występować z różnymi okresami translacji: 0,4 nm 0,8 nm 1,2 nm i 1,6 nm. Podstawowym klasterem kolumnowym w kwazikryształach dekalonalnych jest klaster o średnicy 0,2 nm i wysokości zmieniającej się co 0,4 nm.



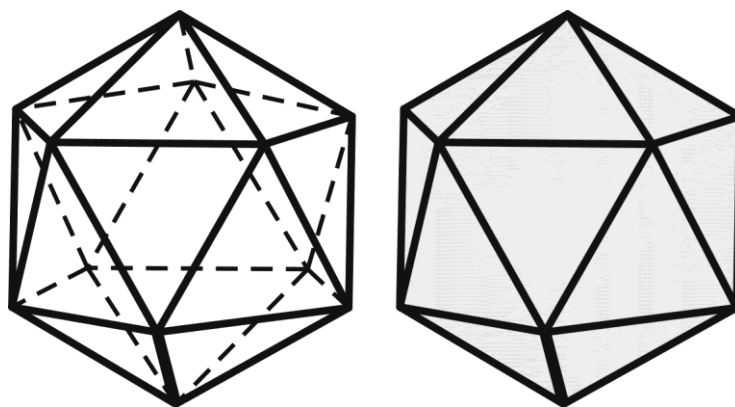
Rys. 2. Klaster kolumnowy kwazikryształu dekadagonalnego o okresie translacji 1,2 nm oraz rozłożenie atomów wzdłuż osi kolumny (a)(b) [6], pentagonalna kolumna wewnętrzna klasterów podstawowych (c) i rozmieszczenie atomów w warstwach klastera stopu Al-Cu-Co (d) [7]

Podział kwazikryształów można dokonać według kilku kryteriów. Najważniejszym z punktu widzenia krystalografii jest kryterium symetrii. Dodatkowo można wyróżnić kryterium wymiaru przestrzeni, opisujące daną strukturę kwazikrystaliczną oraz kryterium stabilności energetycznej.

Kryterium symetrii dzieli kwazikryształy na dwie podstawowe grupy: osiowe oraz ikosaedryczne. Kwazikryształami osiowymi określa się struktury aperiodyczne tylko w jednym układzie równoległych płaszczyzn. W kierunku prostopadłym do tych płaszczyzn posiadają jedną oś o zabronionej w klasycznej krystalografii symetrii oraz wykazują periodyczność. Zgodnie z symetrią tej osi wyróżnia się kwazikryształy pentagonalne, oktagonalne, dekadagonalne i dodekagonalne. Opis kwazikryształów osiowych można wykonać wykorzystując wyżej wymiarowe przestrzenie, np. trójwymiarową, czterowymiarową lub pięciowymiarową. W rzeczywistej (fizycznej) przestrzeni dwuwymiarowej tych kwazikryształów można otrzymać kwaziperiodyczny rozkład poprzez rzutowanie wyżej wymiarowych przestrzeni na dwuwymiarową płaszczyznę. Rzutowanie natomiast na dodatkową oś lub płaszczyznę, nazywane przestrzenią fazonową, opisuje specyficzne defekty

kwazikryształów zwane fazonami. Obecnie symetrię kwazikryształów osiowych określa się przy pomocy 26 klas symetrii [8]. Stosuje się również opisy przy pomocy grup przestrzennych w przestrzeni pięciowymiarowej [8].

Kwazikryształy wykazujące kwaziperiodyczne ułożenie we wszystkich trzech kierunkach fizycznej przestrzeni nazwano ikosaedrycznymi, gdyż ich symetrię można opisać przy pomocy ikosaedru, czyli dwudziestościanu foremny o ścianach w kształcie trójkątów równobocznych (Rys. 3). Posiada on sześć 5-krotnych osi symetrii, łączących ze sobą przeciwległe wierzchołki. Wierzchołki te są miejscem połączenia pięciu sąsiadujących ścian bryły. Przez środki przeciwległych ścian przechodzi dziesięć trójkrotnych osi symetrii, a przez środki przeciwległych krawędzi – piętnaście osi 2-krotnych.



Rys. 3. Ikosaedr – dwudziestościan foremny

Kwaziperiodyczne ułożenie dwóch jednostek strukturalnych w trójwymiarowej przestrzeni fizycznej można opisać poprzez rzutowanie na tę przestrzeń regularnej struktury w sześciowymiarowej przestrzeni. Ich opis krystalograficzny opiera się na symbolice sześciowskaźnikowej w przestrzeni sześciowymiarowej.

Cechująca kwazikryształy charakterystyczna kwaziperiodyczność może występować w kilku wymiarach przestrzeni. Na tej podstawie w rozszerzonej klasyfikacji wyróżnić można kwazikryształy zero-wymiarowe, jednowymiarowe, dwuwymiarowe i trójwymiarowe.

Przykładem kwazikryształów zero-wymiarowych mogą być aproksymanty, zbudowane z klasterów o symetrii ikosaedru, w których symetria translacyjna występuje w każdym z trzech kierunków krystalograficznych. W kwazikryształach jednowymiarowych warstwy atomowe są rozmieszczone kwaziperiodycznie tylko w jednym kierunku, prostopadłym do tych warstw. Dwuwymiarowe kwazikryształy zbudowane są z aperiodycznych warstw o symetrii 5-krotnej, 8-krotnej, 10-krotnej lub 12-krotnej, ułożonych periodycznie wzdłuż osi prostopadłej do płaszczyzn poszczególnych warstw. Należy podkreślić, że osie symetrii opisujące

kwazikryształy są tzw. osiami „lokalnej symetrii” różniącymi się od osi symetrii kryształów o globalnym zasięgu powtarzalności motywów [4]. Kwazikryształy trójwymiarowe cechują się aperiodycznością we wszystkich trzech kierunkach kartezjańskiego układu odniesienia.

Wykazywanie przez kwazikryształy różnej stabilności energetycznej pozwala na ich następujący podział: kwazikryształy pierwszej (metastabilne), drugiej (stabilne) i trzeciej generacji (stabilne na swobodnej powierzchni wzrostowej) [8].

Kwazikryształy pierwszej generacji, zaliczane do struktur metastabilnych, otrzymuje się w wyniku gwałtownego przechłodzenia stanu ciekłego. Szybkość reakcji nie pozwala na osiągnięcie przez atomy konfiguracji odpowiadającej minimum energii swobodnej. Energia ta ma wartość pośrednią pomiędzy energią swobodną fazy amorficznej i stabilną fazą krystaliczną, co wskazuje na kwazikryształy pierwszej generacji jako stan przejściowy między tymi fazami.

W przypadku kwazikryształów drugiej generacji dla określonych stopów uzyskuje się termodynamicznie stabilną fazę osiągającą minimum energii swobodnej. Daje to podstawę do traktowania tej generacji jako stan z periodycznością w n-wymiarowej przestrzeni, w której można wyodrębnić elementarną komórkę krystaliczną.

Kwazikryształy trzeciej generacji określa się jako równowagowe wielościenne postacie o symetrii ikosaedrycznej lub dekadonalnej. Wykazują one stabilność swobodnej powierzchni wzrostowej [8].

Właściwości większości kwazikryształów są zgoła odmienne od właściwości cechujących poszczególne pierwiastki, wchodzące w skład stopów je tworzących. Pomimo, że składają się z czystych metali takich jak aluminium, miedź i żelazo lub aluminium, magnez i cynk, ich właściwości fizyczne nie przypominają tych składników. Na przykład mogą mieć słabe przewodnictwo elektryczne, czy zachowywać się jak izolatory ciepła w odpowiednio niskiej temperaturze [9].

Z powodu istotnych różnic strukturalnych kwazikryształów w porównaniu z typowymi kryształami, również ich właściwości mechaniczne różnią się znacząco. Kwazikryształy posiadające strukturę ikosaedryczną i dekadonalną cechują się wysoką kruchością (zblizoną do materiałów ceramicznych) i łupliwością, a zakres odkształcenia sprężystego wynosi około 1%. Wykazują też kruche pękanie w wyniku naprężeń rozciągających. Wraz ze wzrostem temperatury wartość górnej granicy plastyczności obniża się. Kwazikryształy posiadają wysoka twardość, w stosunku do pierwiastków stopowych, porównywalną z twardością ceramiki czy międzymetalicznych faz w kryształach. Pożądanymi właściwościami

kwazikryształów są ich niski współczynnik tarcia, wahający się w granicach około  $0,05 \div 0,4$  oraz wysoka odporność na ścieranie [8].

Współczynnik przewodnictwa cieplnego kwazikryształów jest ogólnie mniejszy niż w kryształach metalicznych i wynosi około  $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  w temperaturze pokojowej. Wiąże się to z utrudnieniem propagacji fononów w strukturze nieperiodycznej. Na współczynnik przewodnictwa cieplnego kwazikryształów ma wpływ kilka czynników, głównie rodzaj struktury i występowanie fazonów oraz innych defektów. Przy wzroście temperatury współczynnik przewodnictwa cieplnego wzrasta w niewielkim stopniu dla kwazikryształów ikosaedrycznych. W kierunku uporządkowania periodycznego dekalgonalnych kwazikryształów, współczynnik przewodnictwa cieplnego może być istotnie wyższy niż w pozostałych, nieperiodycznych kierunkach krystalograficznych [9].

Przewodnictwo elektryczne właściwe jest w kwazikryształach bardzo słabe, w granicach  $100 \div 300 (\Omega\text{m})^{-1}$  i jest mocno zależne od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury przewodnictwo kwazikryształów wzrasta, co jest charakterystyczne dla półprzewodników. Jest mocno zależne od składu chemicznego oraz ilości defektów, przy których zwiększeniu wzrasta, oraz od kierunku przemieszczania się ładunków elektrycznych [10]. Z tego powodu kwazikryształy można określić jako półprzewodniki z gęstym rozkładem stanów elektronowych w paśmie wzbronionym lub jako przewodniki z obniżonym stężeniem stanów elektronowych w pobliżu poziomu energii Fermiego.



## 4. Metody otrzymywania kryształów i kwazikryształów

Występuje kilka rodzajów metod stosowanych do wytwarzania kryształów, wśród których wyróżnić można: krystalizację z roztworów oraz z fazy stopionej, krystalizację w wyniku kondensacji par oraz z wykorzystaniem klasycznych reakcji chemicznych. Najczęściej stosowanymi metodami otrzymywania związków międzymetalicznych są technologie oparte na schładzaniu roztopu, przy czym bardzo istotnym parametrem jest skład chemiczny fazy stopionej. Wyróżnić tu można techniki Czochralskiego, Bridgmana, topienia strefowego oraz Verneula i Kyropoulosa [11].

W dynamicznej technice Bridgmana tygiel z roztopem wysuwany jest powoli ze strefy wysokiej temperatury do obszaru o temperaturze niższej. Kierunek wysuwania jest równoległy do roboczego gradientu temperatury. Krystalizacja wlewka rozpoczyna się od strony tygla, gdzie chłodzenie zachodzi najwcześniej (zazwyczaj stożek tygla). Struktura i właściwości otrzymywanych kryształów zależą przede wszystkim od prędkości wysuwania tygla ze strefy wysokiej temperatury oraz gradientu temperatury [12]. Metoda ta dopuszcza stosowanie pionowego oraz poziomego kierunku wysuwania ze strefy wysokiej temperatury, znane są również inne jej modyfikacje [13].

Do wytwarzania faz kwazikrystalicznych mogą być stosowane klasyczne metody otrzymywania monokryształów (Bridgmana, Czochralskiego) jak i melt-spinning, osadzanie elektrolityczne, PVD, synteza mechaniczna lub metody spiekania [14]. Kwazikryształy cechuje charakterystyczny dualizm sposobu wzrostu z roztopu – mogą tworzyć się bezpośrednio z fazy stopionej oraz wyniku reakcji jednej lub kilku utworzonych wcześniej faz krystalicznych z cieczą resztkową [9, 15]. W technice Bridgmana, poza jej klasyczną metodą można zastosować modyfikacje w postaci nachylenia frontu krzepnięcia w jednym (Inclined Front Crystallization – IFC) bądź dwóch kierunkach tak, że front krzepnięcia nie jest prostopadły do kierunku krzepnięcia (modification of Inclined Front Crystallization – mIFC). Przykładem zastosowania zmodyfikowanej metody IFC są monokwazikryształy, otrzymane w pracy [16]. Uzyskuje się wtedy kwazikryształy w postaci płytkowej. Kwazikryształy w polikrystalicznej postaci można otrzymywać poprzez spiekanie wysokociśnieniowe. Wytworzony wcześniej proszek kwazikrystaliczny poddany zostaje prasowaniu przez określony czas w zadanej temperaturze [17].

Technika melt-spinning jest jedną z metod szybkiego otrzymywania taśm stopów. Polega ona na gwałtownym chłodzeniu ciekłego metalu lub stopu na obracającym się z dużą prędkością bębnie. W pracy [18] opisano kilkietapowy proces otrzymywania takich taśm kwazikrystalicznych. Po dwukrotnym przetopieniu pierwiastków składowych, w etapie końcowym otrzymywano taśmy metodą melt-spinning.

Otrzymywanie proszków faz kwazikrystalicznych możliwe jest w procesie atomizacji gazowej. Polega ona na rozpylaniu ciekłego stopu na kropelki o średnicy rzędu 500  $\mu\text{m}$  za pomocą strumienia gazu o wysokim ciśnieniu. Przykładowo w pracy [19] przedstawiono proces otrzymywania proszków  $\text{Zr}_{80}\text{Pt}_{20}$ , w którym zastosowano He pod ciśnieniem 5,5 MPa. Do otrzymania ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej w pracy [20] wykorzystano metodę syntezy mechanicznej. W procesie wysokoenergetycznego mielenia pierwiastków składowych w czasie 60h, otrzymano mieszaninę proszków o składzie  $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ , którą następnie poddawano prasowaniu w temperaturze 873K. Mielenie następowało w różnych cyklach, na przykład procesy trwające 15 min. z przerwą 30 min. Podobną technikę zastosowano w pracy [21].

## 5. Materiały kompozytowe

### 5.1. Charakterystyka ogólna, klasyfikacja i właściwości

Do obecnych czasów materiały kompozytowe nie doczekały się jednoznacznej oraz akceptowanej przez wszystkie środowiska naukowe i inżynierskie definicji. Biorąc jednak pod uwagę różnorodność materiałów inżynierskich, których właściwości są silnie zależne od rodzaju i sposobu rozmieszczenia scalonych ze sobą różnych grup tworzyw, można przyjąć ogólniejszą definicję kompozytu. Kompozytem zatem nazwać można materiał utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz zbrojenia oraz osnowy) o różnych właściwościach, przy czym utworzony musi być w taki sposób, że cechuje się nowymi właściwościami w stosunku do komponentów oddzielnie, a przynajmniej posiada właściwości od nich inne lub dodatkowe. Kompozyt jest także materiałem zewnętrze monolitycznym z zauważalną granicą pomiędzy komponentami go tworzącymi [22].

Szeroko pojętej klasyfikacji kompozytów można dokonać według kilku kryteriów. Biorąc pod uwagę pochodzenie, kompozyty można podzielić na naturalnie występujące w przyrodzie oraz zaprojektowane i wytwarzane przez człowieka, natomiast określając ich przeznaczenie dokonać podziału na konstrukcyjne i o szczególnych właściwościach fizycznych czy chemicznych. Dopuszczalny jest także podział ze względu na sposób rozmieszczenia komponentów lub sposób ich łączenia ze sobą [22]. Najważniejszym jednak podziałem kompozytów jest podział ze względu na materiał osnowy oraz rodzaj składników wzmacniających.

Podział ze względu na materiał osnowy:

- kompozyty o osnowie organicznej – OMC (Organic Matrix Composites):
  - kompozyty o osnowie polimerowej,
  - kompozyty o osnowie węglowej,
- kompozyty o osnowie metalowej – MMC (Metal Matrix Composites),
- kompozyty o osnowie międzymetalicznej – IMC (Intermetallic Matrix Composites),
- kompozyty o osnowie ceramicznej – CMC (Ceramic Matrix Composites)

Podział ze względu na rodzaj i morfologię składników wzmacniających:

- kompozyty wzmacniane cząstkami:
  - duże cząstki,

- utwardzane dyspersyjnie,
- kompozyty wzmacniane włóknami:
  - włókna ciągłe
  - włókna nieciągłe:
    - zorientowane,
    - rozmieszczone przypadkowo,
- kompozyty strukturalne:
  - warstwowe
  - z rdzeniem z materiałów lekkich [23].

Na właściwości kompozytów mają wpływ właściwości dwóch grup faz, które wyróżnia się w tych materiałach – osnowy oraz zbrojenia. Osnową nazywa się fazę ciągłą, która otacza fazy rozproszone – zbrojenie. Parametry takie jak zawartość procentowa, sposób rozmieszczenia czy forma geometryczna zbrojenia mają główny wpływ na właściwości materiału kompozytowego. Między innymi z tego względu właściwości kompozytów można modelować w szerokim zakresie [24].

Kompozyty wyróżniają się zwiększoną wytrzymałością i wartością modułu Younga, podwyższoną odpornością na zużycie i korozję, również w temperaturach podwyższonych. Przykładowo kompozyty otrzymane *in situ* na bazie niklu i kobaltu cechują się wysokimi wskaźnikami żaroodpornymi i żarowytrzymałymi [25]. Kompozyty o osnowie ze stopów aluminium zbrojone cząstkami ceramiki cechują się wysoką odpornością na ścieranie oraz podwyższoną wytrzymałością [26].

Wytrzymałość kompozytów włóknistych o zorientowanym rozmieszczeniu zbrojenia zależna jest w dużej mierze od kierunku działania siły obciążającej w stosunku do ukierunkowania włókien. W przypadku kierunku działania siły zbliżonego do kierunku ułożenia włókien, obciążenia przejmują głównie włókna i to ich właściwości mają decydujący wpływ na wytrzymałość kompozytu jako całości. W przypadku, gdy siła działa w kierunku zbliżonym do prostopadłego względem kierunku włókien, wpływ na wytrzymałość kompozytu ma wytrzymałość osnowy i połączenia osnowa-zbrojenie. Wartości modułu Younga w tradycyjnych kompozytach konstrukcyjnych waha się w granicach od około 10 GPa do około 300 GPa [26].

Właściwości cieplne również stanowią o przydatności stosowania tych materiałów. Główne z nich to przewodnictwo i rozszerzalność cieplna. Przewodnictwo cieplne zależy od rodzaju oraz kształtu zbrojenia, udziału objętościowego komponentów, a przede wszystkim od

przewodnictwa cieplnego komponentów tworzących kompozyt. W zależności od tych parametrów, kompozyty może cechować izotropowe lub anizotropowe przewodnictwo cieplne. Największą anizotropię wykazują kompozyty zbrojone jednokierunkowo włóknami ciągłymi lub kompozyty warstwowe. Przykładowo kompozyty na osnowie stopów aluminium mogą mieć wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego, który zawdzięczają przewodnictwu cieplnemu czystego aluminium, osiągającemu ponad 200 W/m·K [26].

## 5.2. Metody otrzymywania kompozytów

Metody otrzymywania kompozytów można podzielić na dwie główne grupy: *ex situ* oraz *in situ*. Do metod *ex situ* zaliczyć można: metody, w których osnowa znajduje się na pewnym etapie otrzymywania w stanie ciekłym (zalewanie, infiltrację, natryskiwanie), metody z zastosowaniem przeróbki plastycznej i metody metalurgii proszków. Metody *in situ* opierają się na zastosowaniu wielofazowej krystalizacji kierunkowej stopów o odpowiednio dobranym składzie chemicznym.

Metody otrzymywania kompozytów *ex situ* łączy jedna podstawowa procedura: wcześniejsze wytworzenie komponentów, a następnie połączenie ich w całość. Większość procesów, gdzie osnowa podczas łączenia znajduje się w stanie ciekłym, opiera się na umieszczeniu wytworzonego wcześniej zbrojenia w specjalnych formach i zalaniu ich bądź zanurzeniu całej formy w ciekłej osnowie. Spośród metod wykorzystujących przeróbkę plastyczną często stosuje się zgrzewanie w czasie walcowania na gorąco. Umożliwia to uzyskanie stosunkowo dobrego kontaktu mechanicznego pomiędzy zbrojeniem a osnową. Metalurgia proszków znajduje zastosowanie przy otrzymywaniu kompozytów umacnianych cząstkami lub wiskerami. Prowadzi się na przykład spiekanie komponentów z udziałem lub bez udziału fazy ciekłej albo nasycanie przez zanurzenie ich w kąpeli.

Kompozyty o osnowie metalicznej można otrzymywać metodami *in situ*, takimi jak technika Bridgmana lub topienia strefowego. Muszą być jednak zachowane pewne warunki aby otrzymany materiał mógł być rozpatrywany jako kompozyt. Najczęściej do otrzymywania kompozytów włóknistych stosuje się stopy eutektyczne, umożliwiające jednoczesną krystalizację kilku faz o bardzo różnych strukturach i właściwościach. Istnieją jednak możliwości wytworzenia struktury ukierunkowanej w wyniku innych przemian fazowych. Ważnym warunkiem podczas krzepnięcia kierunkowego jest utrzymanie płaskiego i stabilnego frontu krystalizacji. Zapewnia to jednorodny rozkład oraz równomierny wzrost

zarówno faz zbrojenia jak i osnowy powstającego kompozytu. Konieczna jest także eliminacja konwekcji roztopu aby wyeliminować makro-niejednorodności struktury [22]. Ponieważ oparta na procesie krzepnięcia kierunkowego metoda Bridgmana stosowana jest do otrzymywania monokryształów, w przypadku kompozytów może ona pozwolić na otrzymywanie kompozytów o monokrystalicznej osnowie lub zarówno monokrystalicznej osnowie jak i zbrojeniu.

## **6. Geneza otrzymywania kompozytów zawierających fazy kwazikrystaliczne**

Przedstawione wcześniej właściwości ciał krystalicznych i kwazikrystalicznych oraz zalety połączenia materiałów o różnych właściwościach w postać kompozytową pozwalają przypuszczać, że również kompozyty o osnowie krystalicznej z kwazikrystalicznym zbrojeniem będą cechowały się właściwościami różnymi i lepszymi od składowych. Z tego też powodu od pewnego czasu prowadzi się badania nad kompozytami zawierającymi w osnowie krystalicznej fazy kwazikrystaliczne. Kompozyty tego typu w dalszej części pracy nazywane będą kompozytami typu kryształ-kwazikryształ (CQ).

Najczęściej jako osnowa kompozytów typu CQ występują stopy na bazie aluminium oraz magnezu [10]. Cechują się one niskim ciężarem właściwym, stosunkowo wysoką plastycznością w podwyższonych temperaturach oraz odpornością korozyjną [10]. Połączenie powyższych właściwości z takimi właściwościami faz kwazikrystalicznych jak wysokotemperaturowa stabilność strukturalna, mały współczynnik tarcia powierzchniowego, wysoka twardość i odporność na ścieranie [10], umożliwia stosowanie kompozytów typu CQ jako wysokotemperaturowe materiały konstrukcyjne czy powierzchniowe.

Kompozyty typu CQ mogą posiadać wysoką odporność korozyjną, mały ciężar właściwy i odporność na powstawanie mikropęknięć - zawdzięczane osnowie, a także wysokotemperaturową stabilność, wysoką odporność na ścieranie i mały współczynnik tarcia powierzchniowego dzięki kwazikrystalicznemu zbrojeniu [27]. Jednocześnie w przypadku otrzymania kompozytów o uporządkowanym rozmieszczeniu zbrojenia w postaci włókien lub płytek może występować istotna anizotropia właściwości. Może być ona związana z morfologią kompozytu jako całości oraz ze strukturą krystaliczną faz składowych, w przypadku gdy osnowa i zbrojenie są monokrystaliczne.

## 7. Wytwarzanie kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej

### 7.1. Rodzaje wytwarzanych kompozytów

Już kilka lat po odkryciu kwazikryształów przez Dana Shechtmana, prowadzono badania nad wytworzeniem kompozytów na bazie aluminium, w których rolę zbrojenia odgrywałyby cząstki ikosaedrycznego stopu Al-Li-Cu [28]. W roku 1993 w pracy [29] opublikowano dane na temat otrzymywania kompozytów na bazie aluminium, zbrojonych cząstkami kwazikrystalicznego stopu Al-Cu-Fe. W późniejszym czasie rozpoczęto wytwarzać także kompozyty o osnowie aluminiowej, zawierające fazy kwazikrystaliczne innych stopów, np. Al-Mn-Ce [30]. Jednocześnie prowadzono badania nad możliwością produkcji kompozytów zbrojonych fazami kwazikrystalicznymi o osnowie na bazie innych niż aluminium pierwiastków. Przykładem mogą być kompozyty o osnowie magnezowej [31]. Dostrzegane są również próby stosowania faz kwazikrystalicznych w bio-kompozytach na bazie tworzyw sztucznych [32].

Wśród produkowanych obecnie kompozytów, zawierających fazy kwazikrystaliczne dominuje zbrojenie w postaci cząstek [28, 33-36]. Można również wyróżnić kompozyty ze zbrojeniem kwazikrystalicznym w postaci nieregularnej [31]. Nie występują natomiast do tej pory w literaturze informacje na temat otrzymywania kompozytów zbrojonych włóknami zawierającymi fazę kwazikrystaliczną.

### 7.2. Technologie *ex situ* i *in situ*

Do wytwarzania kompozytów zbrojonych fazami kwazikrystalicznymi stosuje się kilka rodzajów technik, które można zaliczyć do dwóch grup: *ex situ* i *in situ*. Faza zbrojąca w kompozytach *ex situ* jest pochodzenia egzogenicznego, czyli tworzy się ją poprzez wprowadzenie z zewnątrz jako półproduktu. Kompozyty *in situ* posiadają zbrojenie pochodzenia endogenicznego, faza zbrojąca powstaje w wyniku syntezy przebiegającej w wyjściowym stopie podczas procesu otrzymywania. Znakomita większość otrzymywanych kompozytów to kompozyty *ex situ*. Materiały otrzymywane w ten sposób wytwarza się relatywnie prosto i tanio przy pożądanych izotropowych właściwościach mechanicznych



i możliwości nadawania kształtu nawet przy niekonwencjonalnych metodach odlewniczych. Kompozyty wytwarzane *ex situ* mają jednak pewne znaczące wady, ograniczające w niektórych przypadkach ich stosowalność. Są nimi głównie defekty na granicach zbrojenie-osnowa, obniżające wytrzymałość tego połączenia oraz częste występowanie niepożądanego porowatości materiału. Powyższych wad w dużej mierze pozbawione są kompozyty otrzymywane metodami *in situ*, w których faza zbrojąca powstaje w osnowie najczęściej podczas procesu wytopu w wyniku reakcji pomiędzy składnikami kompozytu. Podstawowymi zaletami metod *in situ* jest wysoka stabilność fazy zbrojącej w osnowie, czysta powierzchnia granicy między zbrojeniem i osnową, powodująca ich lepsze połączenie, dobra zwilżalność zbrojenia oraz możliwość wpływu na kształt i wymiary zbrojenia poprzez zmiany parametrów technologicznych procesu wytwarzania [37, 38].

### 7.2.1. Technologia *ex situ*

Obecnie do wytwarzania kompozytów ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne najczęściej stosuje się metody metalurgii proszków. W pracy [36] do wytworzenia kompozytów zbrojonych cząstkami kwazikrystalicznej fazy i stopu AlCuFeB użyto metody prasowania izostatycznego na zimno. W pierwszej fazie procesu przy zastosowaniu metody atomizacji gazowej zostały wytworzone cząstki zbrojenia. Proces polegał na rozpylaniu strumienia ciekłego stopu na kropelki o niewielkiej średnicy za pomocą strumienia gazu o wysokim ciśnieniu. Tak przygotowane cząstki zbrojenia mieszano ze sproszkowanym aluminium, które pełniło rolę osnowy i poddawano prasowaniu. Również w pracy [39] zastosowano metodę prasowania w celu wytworzenia badanych przez nich kompozytów. Prasowanie w tym przypadku odbywało się na gorąco w próżni.

Kompozyty wytwarzane metodą syntezy mechanicznej w procesie mielenia, a następnie zagęszczania przedstawiono w pracy [40]. Sposób przygotowania proszku fazy zbrojącej był inny niż w poprzednich wypadkach. Jako materiał wyjściowy zastosowano czyste pierwiastki Al, Cu i Fe, które w odpowiednich proporcjach, odpowiadających potrzebnemu składowi chemicznemu, umieszczono w szczelnie zamkniętym młynie kulowym i poddano mieleniu. Tak przygotowany proszek poddano wyżarzaniu, a następnie mieleniu wysokoenergetycznemu wraz z proszkiem, mającym tworzyć osnowę kompozytu. Podobną metodę zastosowano w pracy [41].

W pracy [42] do wytworzenia kompozytów zbrojonych kwazikrystalicznymi fazami stopu AlCuFeB wykorzystano metodę wyciskania na gorąco. W piecu indukcyjnym

otrzymano wlewki AlCuFeB, które następnie zmielono na cząstki o żądanej wielkości. Następnie mielono je ze sproszkowanym Al i tak przygotowaną mieszaninę poddano procesowi wyciskania na gorąco.

Do otrzymania kompozytów badanych w pracy [43] użyto metody spiekania. Proces prowadzono kilkakrotnie w temperaturze  $500 \div 600^{\circ}\text{C}$ , w różnych odstępach czasowych wynoszących od 20 min do 2h.

### **7.2.2. Technologia *in situ***

Do najczęściej wykorzystywanych technologii *in situ* zalicza się metody kierunkowej krystalizacji z roztopu lub klasyczne odlewanie połączone ze stosunkowo nową metodą wyciskania (ECAE – Equal Channel Angular Extrusion). Niewielki jest jednak zakres stosowania tych metod do wytwarzania kompozytów zbrojonych fazami kwazikrystalicznymi. W pracy [44] zastosowano technikę ECAE do wytworzenia kompozytów na bazie magnezu ze zbrojeniem w postaci kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej. W pierwszym etapie procesu stop Mg-Zn-Y o odpowiednio dobranym składzie chemicznym przetopiono w piecu elektrycznym. Otrzymane wlewki ukształtowano do formy prostopadłościennej, niezbędnej przy metodzie wyciskania ECAE.

Autorzy pracy [45] otrzymali kompozyty metodą konwencjonalnego odlewania. Do aluminium o czystości 3N, doprowadzonego do stanu ciekłego w piecu indukcyjnym w atmosferze argonowej, dodano wytworzone metodą atomizacji gazowej cząstki ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej, a następnie całość homogenizowano. Ciekłą mieszaninę wlewo do cylindrycznej formy stalowej schładzając ją do zakrzepnięcia.

W pracy [46] przedstawiono kompozyty wytworzone ze stopu Al-Mn(-Cu)-Be-Si zawierające zbrojenie w postaci cząstek kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej. Do tego celu zastosowano technikę konwencjonalnego wytopu w piecu indukcyjnym.

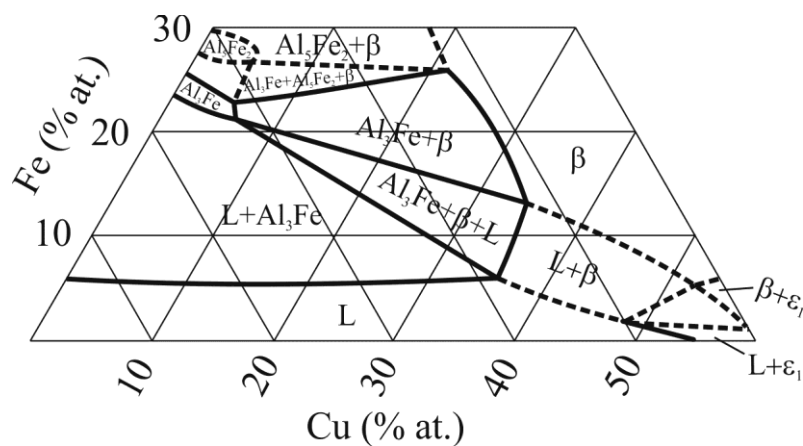
Dwuetapowy proces wytopu kompozytu Mg-Zn-Y został przedstawiony w pracy [47]. W pierwszym etapie otrzymano metodą topienia indukcyjnego stop o składzie namiarowym  $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{35}$ . W drugim etapie przygotowany wcześniej Mg-Y został przetopiony w piecu tyglowym z czystym Mg i Zn. Ciekły stop został przelany do formy stalowej w temperaturze  $973^{\circ}\text{C}$ , a następnie schłodzony w powietrzu w celu otrzymania fazy ikosaedrycznej w osnowie magnezu.

## 8. Kompozyty na bazie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co

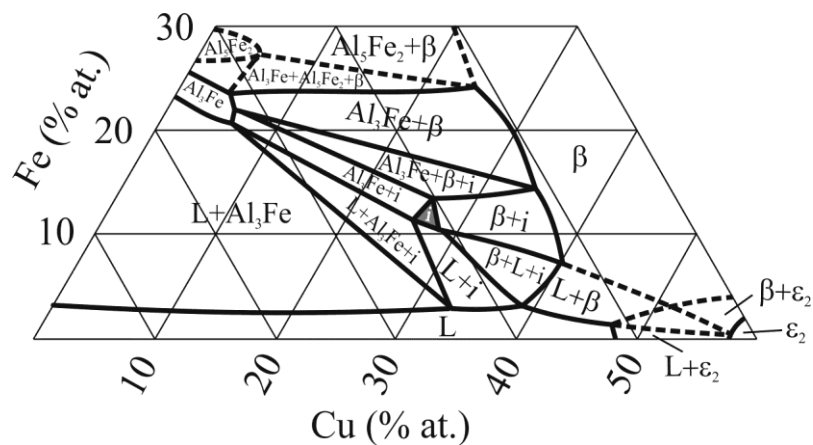
### 8.1. Diagram równowagi fazowej układu Al-Cu-Fe

Od momentu wykrycia w stopie typu Al-Cu-Fe fazy kwazikrystalicznej *i*, Tsai i inni [48] rozpoczęli szczegółową analizę diagramu fazowego układu Al-Cu-Fe w obszarze o wysokiej zawartości Al. Badania w tym kierunku kontynuował między innymi Faudot i inni [49] oraz Zhang i inni [50, 51], a także Grushko i inni [52, 53]. Ostatnie badania obszaru układu Al-Cu-Fe, zawierającego fazę kwazikrystaliczną prowadzone były przez Kalmykova i innych [54].

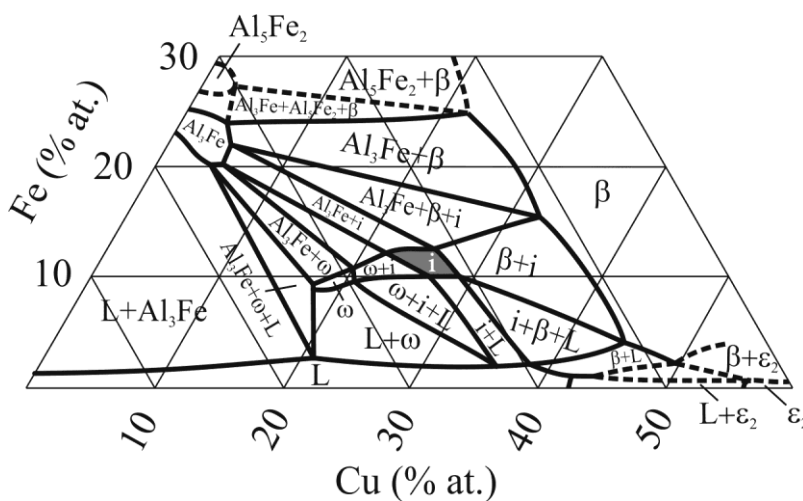
Kwazikrystaliczna ikosaedryczna faza *i* została zidentyfikowana i umiejscowiona w obszarze diagramu przez Faudota [49]. Zakres jej występowania w temperaturze 700°C Faudot określił w granicach 61,2-63,6% at. Al, 23,5-27,1 % at. Cu i 11,3-13,1 % at. Fe. Faza *i* tworzy się poniżej temperatury 882°C [55]. Analizując wycinek przekroju izotermicznego diagramu trójskładnikowego w temperaturze 900°C (Rys. 4) [56] można wyróżnić poza cieczą L i regularną fazą  $\beta$  (Al(Cu,Fe)) jedynie dwuskładnikowe fazy, takie jak rombowa  $\text{Al}_5\text{Fe}$ , jednoskośna  $\text{Al}_3\text{Fe}$  i regularna  $\varepsilon_1$ . W temperaturze 800°C (Rys. 5) [56] występuje niewielki obszar stabilnej fazy ikosaedrycznej *i* oraz obszary regularnej fazy  $\beta$ , jednoskośnej  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , rombowej  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , heksagonalnej  $\varepsilon_2$  i obszary współistnienia tych faz, a także obszar występowania fazy ciekłej L. Obszar istnienia fazy *i* powiększa się wraz z obniżeniem temperatury, co można zaobserwować na cięciu izotermicznym wycinka diagramu fazowego w 700°C (Rys. 6) [56]. W tej temperaturze można również zaobserwować dodatkową tetragonalną fazę  $\omega$ , a także obszary jej współistnienia z fazą *i* oraz  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . W temperaturze 600°C (Rys. 7) zakres występowania fazy *i* zawiera się w granicach 62-67 % at. Al, 22-28 % at. Cu i 10-13 % at. Fe. Poza występującymi już w wyższych temperaturach fazami, w temperaturze 600°C ujawnia się dodatkowo także jednoskośna faza  $\eta$  oraz heksagonalna faza  $\varphi$  [56].



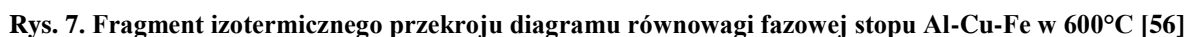
Rys. 4. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 900°C [56]



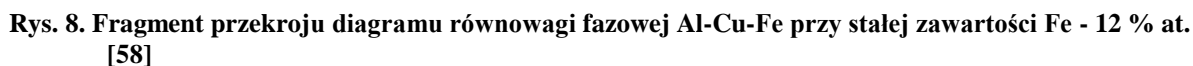
Rys. 5. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 800°C [56]



Rys. 6. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 700°C [56]



Faza ikosaedryczna  $i$  jest aktualnie dość dobrze zbadana [52, 53]. Na podstawie obecnych danych [57] stwierdzono, że jest ona termodynamicznie stabilna w temperaturze otoczenia. Ze względu na symetrię klasterów stanowiących elementy budujące jej strukturę – klaster Mackay’a (Rys.1a), właściwości monokryształów tej fazy są izotropowe. Faza ikosaedryczna  $i$  może tworzyć się w dwojaki sposób: poprzez krzepnięcie bezpośrednio z cieczy lub w wyniku przemiany perytektycznej  $P_2$  (Rys. 8) [58].



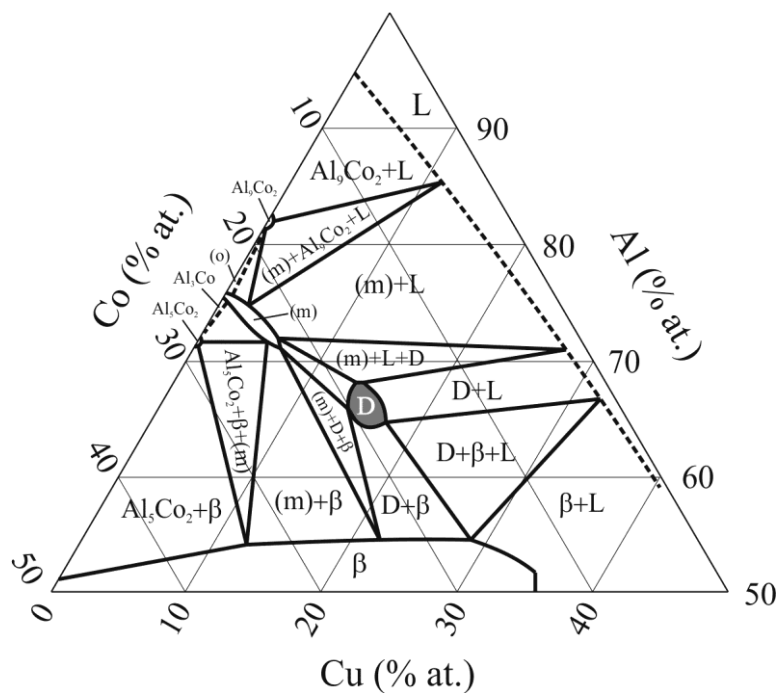
Faza ikosaedryczna  $i$  stopu Al-Cu-Fe może jednak przy pewnych składach chemicznych i warunkach krzepnięcia, wykazywać niestabilność, czyli rozpadać się na drobne fragmenty [59]. Wiąże się to prawdopodobnie z obecnością defektów fazowych, wprowadzających naprężenia własne lub z przesyceniem fazy przy obniżeniu temperatury do pokojowej i inicjacją przemian fazowych w wyniku procesów dyfuzyjnych.

Występowanie obszarów współistnienia (równowagi fazowej) ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej  $i$  i krystalicznych faz  $\omega$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , pozwala wnioskować o możliwości jednoczesnego ich wzrostu z cieczy i otrzymania kompozytów typu CQ.

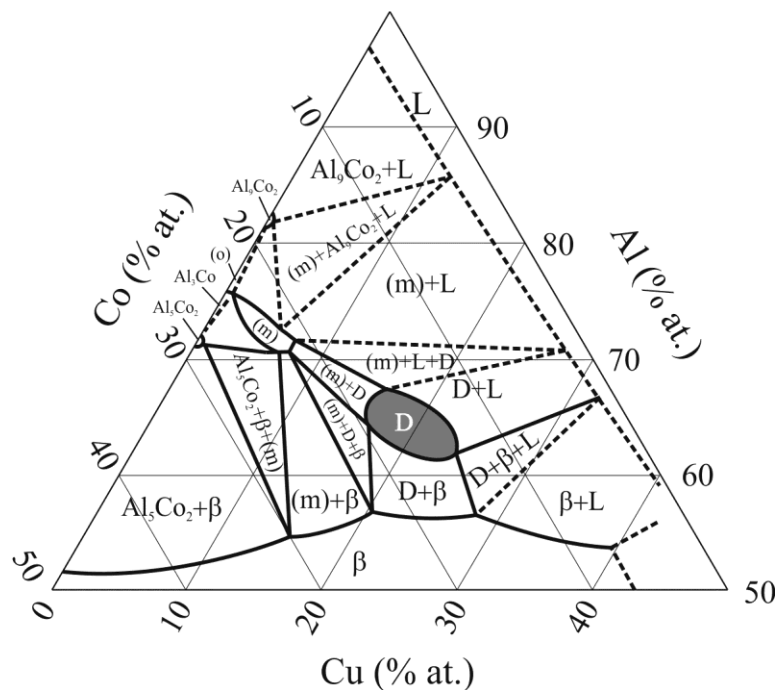
## 8.2. Diagram równowagi fazowej układu Al-Cu-Co

Ostatnie badania nad trójskładnikowymi diagramami fazowymi układu Al-Cu-Co prowadzone były przez Zhanga i Gille [60]. Dotyczyły one analizy tworzenia się faz w obszarze o wysokiej zawartości Al ( $65 \div 75$  % at.). Również Mi i inni [61] oraz Grushko [62, 63] prowadzili badania nad uszczegółowieniem obszaru układu fazowego Al-Cu-Co dla wysokiej zawartości Al. Kompleksowe dane dla obecnego stanu wiedzy na temat diagramu Al-Cu-Co przedstawił Raghavan [64].

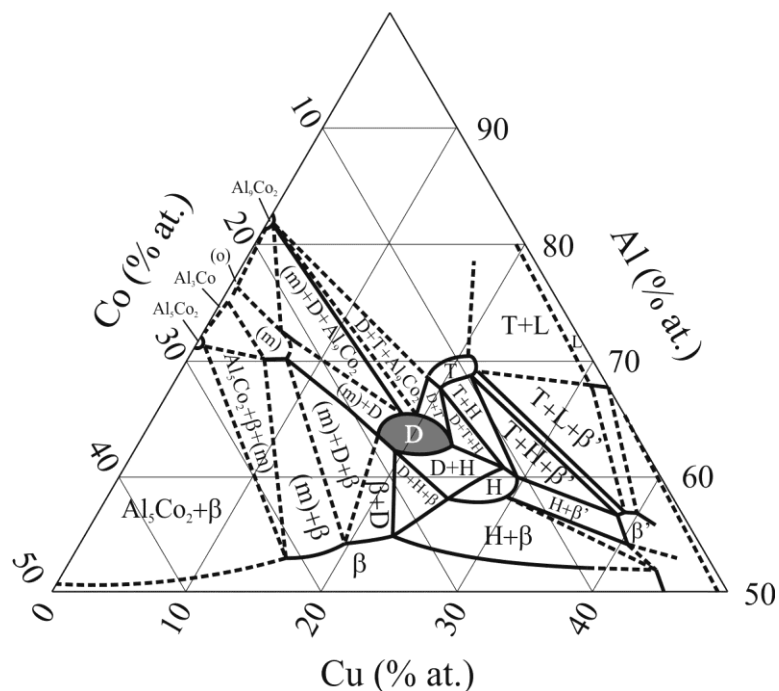
W układzie Al-Cu-Co w zakresie temperatur  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ , występuje kilka dominujących faz, z których jedną jest dekalgonalna, kwazikrystaliczna faza  $D$  o składzie zbliżonym do  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  (liczby przedstawiają % at.). W zakresie temperatur  $750\text{--}950^\circ\text{C}$  jest to jedyna stabilna faza trójskładnikowa [15]. Cięcie izotermiczne części diagramu trójskładnikowego dla temperatury  $900^\circ\text{C}$  (Rys. 9) [61] pokazuje zakres występowania fazy  $D$  w granicach około 65-68 % at. Al, 14-18 % at. Cu i 16-20 % at. Co. Dla temperatury  $800^\circ\text{C}$  (Rys. 10) [63] obszar występowania fazy  $D$  rozszerza się i istnieje w granicach około 61-67 % at. Al, 15-24 % at. Cu i 13-19 % at. Co. W temperaturze  $600^\circ\text{C}$  (Rys. 11) [63] następuje zawężenie obszaru występowania fazy  $D$ . W tej temperaturze można wyodrębnić trzy stabilne fazy trójskładnikowe: dekalgonalną  $D$ , tetragonalną  $T$  ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Co}$ ) oraz heksagonalną  $\tau_3$  ( $\text{Al}_3(\text{Cu},\text{Co})_2$ ). W układzie Al-Cu-Co mogą tworzyć się również fazy dwuskładnikowe, najczęściej takie jak rombowa ( $\sigma$ ) i jednoskośna ( $m$ ) o składzie  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ , jednoskośna –  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ , rombowa –  $\text{Al}_3\text{Co}$ , heksagonalna –  $\text{Al}_5\text{Co}_2$ , tetragonalna  $\theta$  –  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , regularne  $\beta$  i  $\beta'$  –  $\text{AlCo}$ , rombowa  $\eta_1$  i jednoskośna  $\eta_2$  –  $\text{AlCu}$  oraz inne [64].



Rys. 9. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 900°C [64]

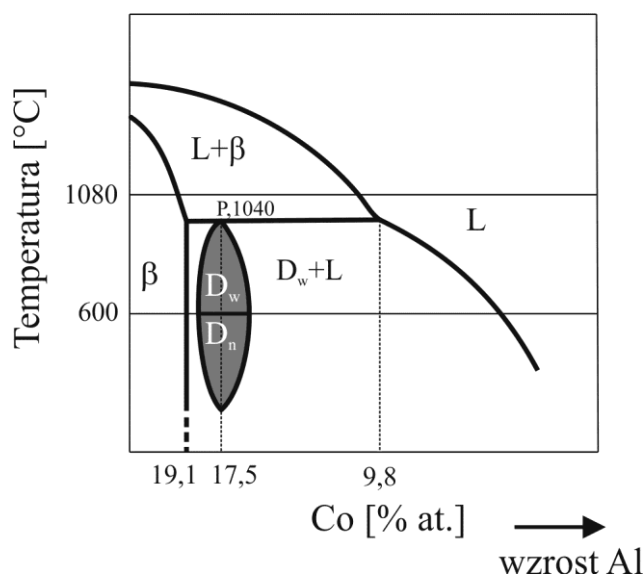


Rys. 10. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 800°C [64]



Rys. 11. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 600°C [64]

Faza dekalgonalna  $D$  stopu Al-Cu-Co występuje w dwóch odmianach – wysoko- oraz niskotemperaturowej (odpowiednio  $D_w$  i  $D_n$ , Rys. 12). W temperaturze pokojowej najbardziej stabilna jest faza niskotemperaturowa o składzie perytektycznym  $P$ .



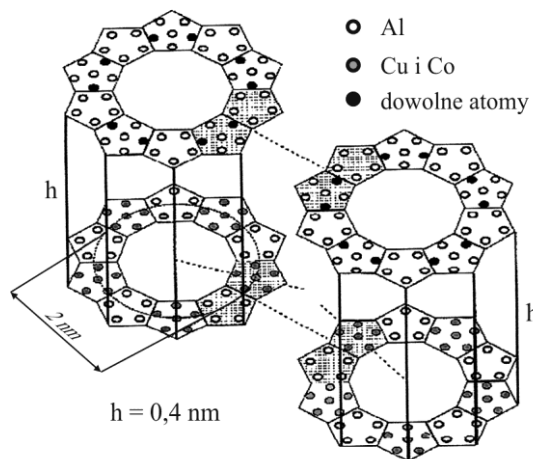
Rys. 12. Hipotetyczny przekrój układu równowagi fazowej Al-Cu-Co przy stałej zawartości Cu – 17,5 % at. [65]

Odchylenie od tego składu może powodować większą niestabilność, ujawniającą się rozpadem na drobne fragmenty. Ta niestabilność wiąże się prawdopodobnie z przesyleniem



fazy, wywołanym obniżeniem temperatury (Rys. 12) jak i naprężeniami fazonowymi. Charakterystyczne dla fazy  $D$  jest występowanie domen antyfazowych, które odgrywają pewną rolę w jej stabilności. Relaksacja naprężeń fazonowych jest częściowo akomodowana poprzez domeny. Granice domen mogą być obszarami kumulowania naprężeń przy obniżaniu temperatury.

Jednostką budującą struktury dekalgonalnej fazy  $D_w$  i  $D_n$  jest klastery cylindryczny o 5-krotnej osi symetrii. Jego geometrię uwidacznia Rys. 13, na którym przedstawiono dwa dwuwarstwowe klaster fazy dekalgonalnej. Dekalgonalne kwazikryształy charakteryzują się wyraźną anizotropią. Wyróżniona oś 10-krotna struktury, ułożona w kierunku periodycznego rozmieszczenia atomów, ułatwia propagację fazonów w tym kierunku w przeciwieństwie do innych kierunków. Implikuje to zwiększone tempo odprowadzania ciepła w powyższym wyróżnionym kierunku. Anizotropia ta została stwierdzona eksperymentalnie [66].



Rys. 13. Dwuwarstwowe klaster struktury fazy dekalgonalnej  $D$  stopu Al-Cu-Co [67]

Współczynnik przewodnictwa cieplnego w kierunku osi dekalgonalnej jest o 6 ÷ 12 % wyższy niż w pozostałych kierunkach (aperiodycznych). Należy więc zakładać, że kompozyt z ukierunkowanym układem włókien zbrojenia fazy  $D$  będzie posiadał istotną anizotropię odprowadzania ciepła. Wynikać ona może z anizotropii odprowadzania ciepła samego zbrojenia. Dodatkowo wiadomo, że faza  $D$  łatwo krzepnie w kierunku osi 10-krotnej [68], co w przypadku krzepnięcia kierunkowego implikuje równoległe ułożenie tego zbrojenia i zwiększenie anizotropii otrzymanego materiału. Jednakże faza dekalgonalna stopu Al-Cu-Co ma znacznie węższy zakres składów chemicznych dla których jest stabilna, niż faza ikosaedryczna stopu Al-Cu-Fe.

Występowanie obszarów współlistnienia (równowagi fazowej) dekalgonalnej fazy kwazikrystalicznej  $D$  i krystalicznych faz  $\beta$ ,  $T$ ,  $H$ ,  $(m)$ , pozwala wnioskować o możliwości jednoczesnego ich wzrostu z cieczy i otrzymania kompozytów typu CQ.

## 9. Stabilność kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej

Stabilność kompozytów zawierających frakcję fazy kwazikrystalicznej w dużej mierze zależy od stabilności fazy kwazikrystalicznej, stanowiącej ich zbrojenie. Spowodowane to jest większymi trudnościami w otrzymywaniu stabilnych kwazikryształów. Na stabilność faz kwazikrystalicznych ma wpływ metoda i warunki otrzymywania, parametry technologiczne procesu oraz nawet drobne zmiany składu chemicznego. Jeżeli w czasie otrzymywania faza kwazikrystaliczna ulegnie przesyleniu, może to uruchomić w niższych temperaturach procesy wydzieleniowe, powodujące jej rozpad na drobne fragmenty.

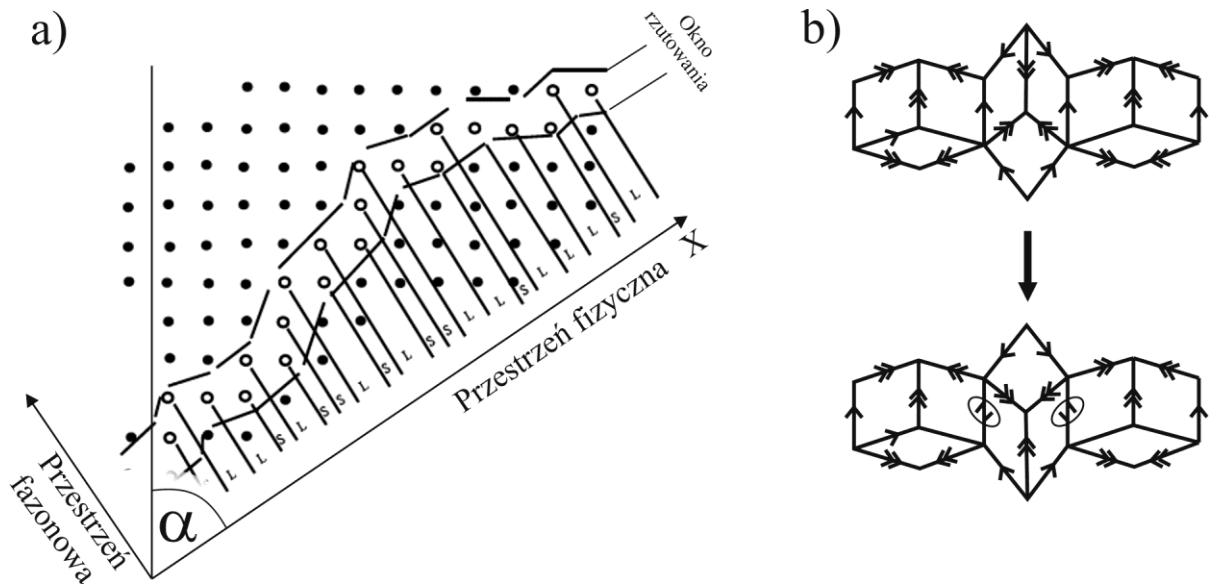
Niestabilność kwazikryształów jest związana ze strukturą elektronową, szczególnie zaś z gęstością elektronową [69]. Eksperymentalnie stwierdzono, że najbardziej stabilne fazy kwazikrystaliczne otrzymuje się przy ściśle określonej gęstości elektronowej. Na przykład dla stopu Al-Cu-Fe wartość tej gęstości wynosi  $\sim 1,75$  [5]. Fakt ten pozwala na klasyfikację tych stopów jako związków elektronowych.

Niestabilność może być także spowodowana pojawieniem się dużego stężenia defektów, charakterystycznych dla faz kwazikrystalicznych – fazonów [70]. Ułatwiają one w temperaturze otoczenia przemianę faz kwazikrystalicznych w niskotemperaturowe fazy krystaliczne, co skutkuje rozpadem materiału na drobne fragmenty. Fazy takie często składają się z tych samych klasterów co kwazikryształy, lecz ułożonych periodycznie (krystaliczne aproksymanty).

Fazony to lokalne zmiany w strukturze kwazikryształów, powodujące odstępstwo od reguły ułożenia typowego danej struktury kwazikrystalicznej. W zależności od rozpatrywanej przestrzeni mogą one na przykład powodować zmianę lokalnej sekwencji idealnej jednowymiarowej sieci aperiodycznej (opisanej przy pomocy ciągu Fibonacciego jako LSSLLSLS...) poprzez przykładową zamianę SL na LS, co można w pewnym stopniu porównać z krystalicznymi defektami typu błędów ułożenia. Rys. 14a przedstawia metodę otrzymywania jednowymiarowej idealnej sieci kwaziperiodycznej poprzez rzutowanie z wyżej-wymiarowej przestrzeni (dwuwymiarowej) sieci regularnej. Warunkiem jest aby  $\tan \alpha$  był liczbą niewymierną.

Dla dwuwymiarowych kwazikryształów (np. dekalgonalnych) fazony mogą wprowadzać zmianę konfiguracji rombów w pokryciach Penrose'a, co skutkuje miejscowymi

zaburzeniami ich dopasowania (Rys. 14b). W przestrzeni trójwymiarowej dla kwazikryształów ikosaedrycznych, fazony związane są z lokalnym naruszeniem reguły ułożenia romboedrów [57, 71].



**Rys. 14. Jednowymiarowa sieć kwazikrystaliczna otrzymana poprzez rzutowanie dwuwymiarowej sieci regularnej na oś X (przestrzeń fazonowa) i opisana przy pomocy sekwencji ciągu Fibonacciego (a) i zmiana konfiguracji rombów w pokryciach Penrose'a**

W procesie otrzymywania kwazikryształów z fazy stopionej należy odpowiednio dobrać i kontrolować prędkość krzepnięcia. Prawie każda faza kwazikrystaliczna posiada co najmniej dwie odmiany strukturalne – wysoko- i niskotemperaturową [72] (patrz: Rozdział 8). Z powodu zbyt niskiej prędkości krzepnięcia podczas przemiany fazy kwazikrystalicznej z wysokotemperaturowej w niskotemperaturową, w krótkim czasie po krzepnięciu może wystąpić zjawisko jej rozpadu [73].

## 10. Technika Bridgmana i celowość jej stosowania w produkcji kompozytów z frakcją fazy kwazikrystalicznej

Kompozyty *in situ* o zorientowanym charakterze zbrojenia mogą być wytwarzane metodami krystalizacji kierunkowej [22]. Najczęściej stosuje się wielofazowe stopy eutektyczne. Można również stosować stopy dla których możliwe jest otrzymywanie kompozytów dzięki występującej przemianie perytektycznej. Proces otrzymywania *in situ*, kompozytów o ukierunkowanym rozkładzie zbrojenia, bazuje na sposobie otrzymywania monokryształów poprzez kierunkową krystalizację. Dlatego do otrzymywania tego rodzaju kompozytów używane mogą być typowe techniki monokrystalizacji. Jedną z nich jest technika Bridgmana. Zaletą tej metody jest jednocześnie tworzenie się zarówno osnowy jak i zbrojenia z fazy ciekłej poprzez wyciąganie tygla z roztopem ze strefy wysokiej temperatury. W tym przypadku jedna z powstających faz (faza eutektyczna) wzrasta w postaci włókien lub płytek. Dzięki temu można ograniczyć zdefektowanie granicy faz i uzyskać bardzo dobre połączenie zbrojenia i osnowy. Dodatkowo osnowa kompozytu może tworzyć się w postaci monokrystalicznej, co eliminuje defekty, takie jak granice ziaren. Również samo zbrojenie w postaci włókien, w niektórych przypadkach będące monokrystalicznym, może wykazywać właściwości mechaniczne porównywalne z wiskerami [37].

Technika Bridgmana wybrana została również ze względu na możliwe jej modyfikacje oraz stosunkowo łatwą kontrolę parametrów technologicznych, która jest wymagana do uzyskania wysokiej doskonałości strukturalnej. W niektórych przypadkach, szczególnie przy otrzymywaniu faz kwazikrystalicznych, konieczne są modyfikacje nie tylko podstawowych parametrów technologicznych, takich jak prędkość wyciągania czy temperatura początkowa stopu. Niezbędne stają się zmiany sposobu nachylenia frontu krzepnięcia w stosunku do kierunku krzepnięcia. Realizowane to może być poprzez zastosowanie metody nachylonego frontu krzepnięcia (IFC), która jest modyfikacją statycznej poziomej techniki Bridgmana, oraz poprzez jej dalsze ulepszenia. Polegać one mogą na zmianach w budowie układu wzrostowego, skutkujących różnymi kątami i kierunkami pochylenia frontu krzepnięcia w stosunku do kierunku krzepnięcia – czyli na modyfikacji metody IFC (mIFC) [65, 74].

Ponieważ technika Bridgmana stosowana jest do otrzymywania monokryształów, można zakładać że istnieje możliwość uzyskania kompozytów z monokrystaliczną osnową lub monokrystaliczną zarówno osnową jak i zbrojeniem.

## 11. Teza pracy

Przedstawiony powyżej stan wiedzy na temat rodzajów i właściwości kompozytów ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne oraz metod używanych do ich produkcji pozwala wnioskować, że istnieje taki zakres składu chemicznego i parametrów kierunkowej krystalizacji stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co, dla których możliwe jest uzyskanie *in situ* stabilnych kompozytów o osnowie krystalicznej ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne w postaci współkierunkowych włókien lub płytek o wysokiej doskonałości strukturalnej. Materiały te, tak jak podobne – badane już na świecie, mogą cechować się właściwościami fizyko-mechanicznymi pożądanymi dla wysokotemperaturowych, powierzchniowych elementów maszyn oraz istotną anizotropią odprowadzania ciepła, co mogłoby dodatkowo klasyfikować je jako materiały o kierunkowym odprowadzaniu ciepła.

## 12. Cel pracy

Jednym z najtrudniejszych etapów w procesie kształtowania kompozytów jest procedura ich wytwarzania. Im większa jest złożoność kompozytu i potrzeba wiernego odwzorowania według opracowanego modelu, tym bardziej uwidacznia się wpływ niedoskonałości metody otrzymywania na efekt końcowy. Zdarza się, że nieprawidłowo dobrane metody czy parametry technologiczne powodują nieoczekiwane problemy podczas użytkowania.

Opierając się o przedstawioną tezę, określono cel niniejszej pracy, którym jest otrzymanie ze stopów typu Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co technikami kierunkowej krystalizacji stabilnych kompozytów typu CQ o wysokiej doskonałości struktury i monokrystalicznej osnowie. Równocześnie przedmiotem pracy jest zbadanie zależności stabilności oraz struktury kompozytów od składu chemicznego i prędkości procesu krzepnięcia, a także zbadanie ich wybranych właściwości mechanicznych i cieplnych.

## 13. Pierwiastki składowe

Do wytopów użyto pierwiastków chemicznie czystych, w postaci drutów (aluminium, miedź) lub granulków (kobalt, żelazo). Wykorzystane pierwiastki charakteryzowały się następującymi czystościami: miedź – 99,999 %, aluminium oraz kobalt – 99,99 %, żelazo – 99,98 %.

### 13.1. Aluminium

Aluminium (Al), pierwiastek z grupy 13 (borowce), trzeci co do występowania pierwiastek w skorupie ziemskiej. Jest to srebrzystobiały metal, charakteryzujący się dobrą kowalnością, ciągliwością, daje się łatwo walcować. Jest lekki, łatwo topliwy i posiada bardzo dobrą przewodność cieplną i elektryczną. Powierzchnia aluminium w powietrzu pokrywa się warstwą tlenku, dzięki której jest ona odporna na wpływ czynników atmosferycznych i kwasów utleniających [75]. Podstawowe właściwości aluminium zestawiono w Tabeli 1.

Tab. 1. Zestawienie wybranych właściwości aluminium

Właściwości	Wartości
Masa atomowa	26,98
Temperatura topnienia	933,3 K (660,4°C)
Temperatura wrzenia	2740 K (2467°C)
Gęstość	2,70 g/cm <sup>3</sup> (20°C) 2,39 g/cm <sup>3</sup> (660,4°C)
Współczynnik przewodnictwa cieplnego	237 W/m·K (27°C)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	23,1 · 10 <sup>-6</sup> /K (25°C)
Wytrzymałość na rozciąganie	64 MPa
Twardość (wg Brinella)	180 MPa
Struktura krystaliczna	Regularna ściennie centrowana Fm3m



### 13.2. Miedź

Miedź (Cu) jest to pierwiastek z grupy 11 (miedziowce). Metal o zabarwieniu czerwono-brązowym, w wilgotnym powietrzu pokrywa się zieloną patyną (węglan, wodorotlenek miedzi (II)). Miedź jest kowalna, ciągliwa, niezbyt twarda, doskonale przewodzi prąd elektryczny i ciepło [75]. Podstawowe właściwości miedzi zestawiono w Tabeli 2.

Tab. 2. Zestawienie wybranych właściwości miedzi

Właściwości	Wartości
Masa atomowa	63,55
Temperatura topnienia	1358,02 K (1084,87°C)
Temperatura wrzenia	2840 K (2567°C)
Gęstość	8,92 g/cm <sup>3</sup> (20°C) 7,94 g/cm <sup>3</sup> (1084,87°C)
Współczynnik przewodnictwa cieplnego	401 W/m·K (27°C)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	16,5·10 <sup>-6</sup> /K (25°C)
Wytrzymałość na rozciąganie	200 MPa
Twardość (wg Brinella)	400 MPa
Struktura krystaliczna	regularna ściennie centrowana Fm3m

### 13.3. Żelazo

Żelazo (Fe) jest to pierwiastek z grupy 8 (żelazowce). Wchodzi w skład triady żelazowców (Fe, Co, Ni). Metal srebrzystobiały, na powierzchni matowieje. Miękki, ciągliwy, kowalny. Występuje w trzech odmianach alotropowych:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Odmiana  $\alpha$  jest ferromagnetyczna (temperatura Curie 768°C), pozostałe są paramagnetyczne. Posiada dobrą przewodność cieplną i elektryczną [75]. Podstawowe właściwości żelaza zestawiono w Tabeli 3.

Tab. 3. Zestawienie wybranych właściwości żelaza

Właściwości	Wartości
Masa atomowa	55,85
Temperatura topnienia	1808 K (1535°C)
Temperatura wrzenia	3135 K (2750°C)
Gęstość	7,87 g/cm <sup>3</sup> (20°C) 7,03 g/cm <sup>3</sup> (1535°C)
Współczynnik przewodnictwa cieplnego	80,3 W/m·K (27°C)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	11,8·10 <sup>-6</sup> /K (25°C)
Wytrzymałość na rozciąganie	250 MPa
Twardość (wg Brinella)	650 MPa
Struktura krystaliczna	α - regularna przestrzennie centrowana Im3m γ - regularna ściennie centrowana Fm3m δ - regularna przestrzennie centrowana Im3m

### 13.4. Kobalt

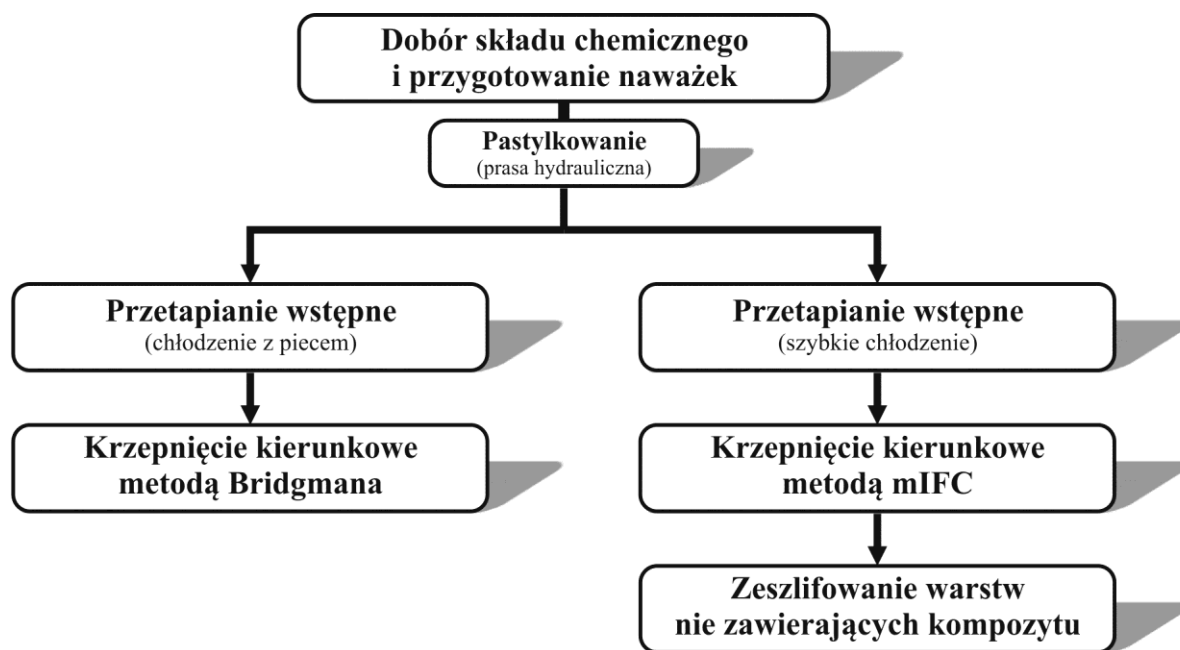
Kobalt (Co) jest to pierwiastek z grupy 9 (kobaltowce). Zaliczany jest do triady żelazowców (Fe, Co, Ni). Metal srebrzystoszary z połyskiem metalicznym, na powietrzu nie matowieje. Jest kowalny, ciągliwy, twardy o dużej wytrzymałości. Należy do ferromagnetyków (temperatura Curie 1121°C). Dobrze przewodzi ciepło i prąd elektryczny [75]. Podstawowe właściwości kobaltu zestawiono w Tabeli 4.

Tab. 4. Zestawienie wybranych właściwości kobaltu

Właściwości	Wartości
Masa atomowa	58,93
Temperatura topnienia	1768 K (1495°C)
Temperatura wrzenia	3143 K (2870°C)
Gęstość	8,90 g/cm <sup>3</sup> (20°C) 7,67 g/cm <sup>3</sup> (1495°C)
Współczynnik przewodnictwa cieplnego	100 W/m·K (27°C)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	13,0·10 <sup>-6</sup> /K (25°C)
Wytrzymałość na rozciąganie	240 MPa
Twardość (wg Brinella)	1250 MPa
Struktura krystaliczna	α - regularna ściennie centrowana Fm3m ε - heksagonalna P63/mmc

## 14. Procedura otrzymywania

Z uwagi na trudności w wytwarzaniu kompozytów CQ, zaznaczone wcześniej w części literaturowej, oraz ze względu na uwarunkowania aparaturowe, procedura otrzymywania materiału do badań cechowała się pewną złożonością. Składała się ona z kilku etapów, obejmujących odpowiednie przygotowanie wsadów do przetapiania wstępnego i procesu krzepnięcia kierunkowego, a także ujmujących same te procesy. Ponieważ wlewki otrzymywane metodą mIFC składały się z trzech warstw, z których tylko środkowa była warstwą kompozytową, uzyskanie kompozytu wymagało zeszlifowania warstw zewnętrznych. Schemat otrzymywania kompozytów przedstawiono na Rys. 15.



Rys. 15. Schemat etapów procesu otrzymywania kompozytów CQ

### 14.1. Przygotowanie wsadu

Etap pierwszy obejmował procedury związane z określeniem zawartości wagowej poszczególnych pierwiastków każdego wybranego składu namiarowego, z wykonaniem naważek oraz dokonaniem ich prasowania w pastylki.

Do obliczenia procentowej wagowej zawartości pierwiastków składowych dla każdego założonego składu namiarowego użyto poniższego wzoru:

$$W_A = \frac{xM_A}{M_{A_xB_yC_z}} \cdot 100\%$$

gdzie:  $W_A$  – procenty wagowe składnika A w związku o stechiometrii  $A_xB_yC_z$ ,  $M_A$  – masa atomowa składnika A,  $M_{A_xB_yC_z}$  – względna masa atomowa związku o stechiometrii  $A_xB_yC_z$ .

W celu obliczenia względnej masy atomowej zastosowano następującą zależność:

$$M_{A_xB_yC_z} = xM_A + yM_B + zM_C$$

gdzie:  $M_{A_xB_yC_z}$  – względna masa atomowa związku o stechiometrii  $A_xB_yC_z$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$  – masa atomowa składników A, B, C.

Na podstawie obliczonej procentowej wagowej zawartości składników i przy założeniu wielkości całkowitej masy wsadów, obliczono masowy skład wagowy, używając poniższego wzoru:

$$Wg_A = \frac{W_A \cdot W_{compl}}{100\%}$$

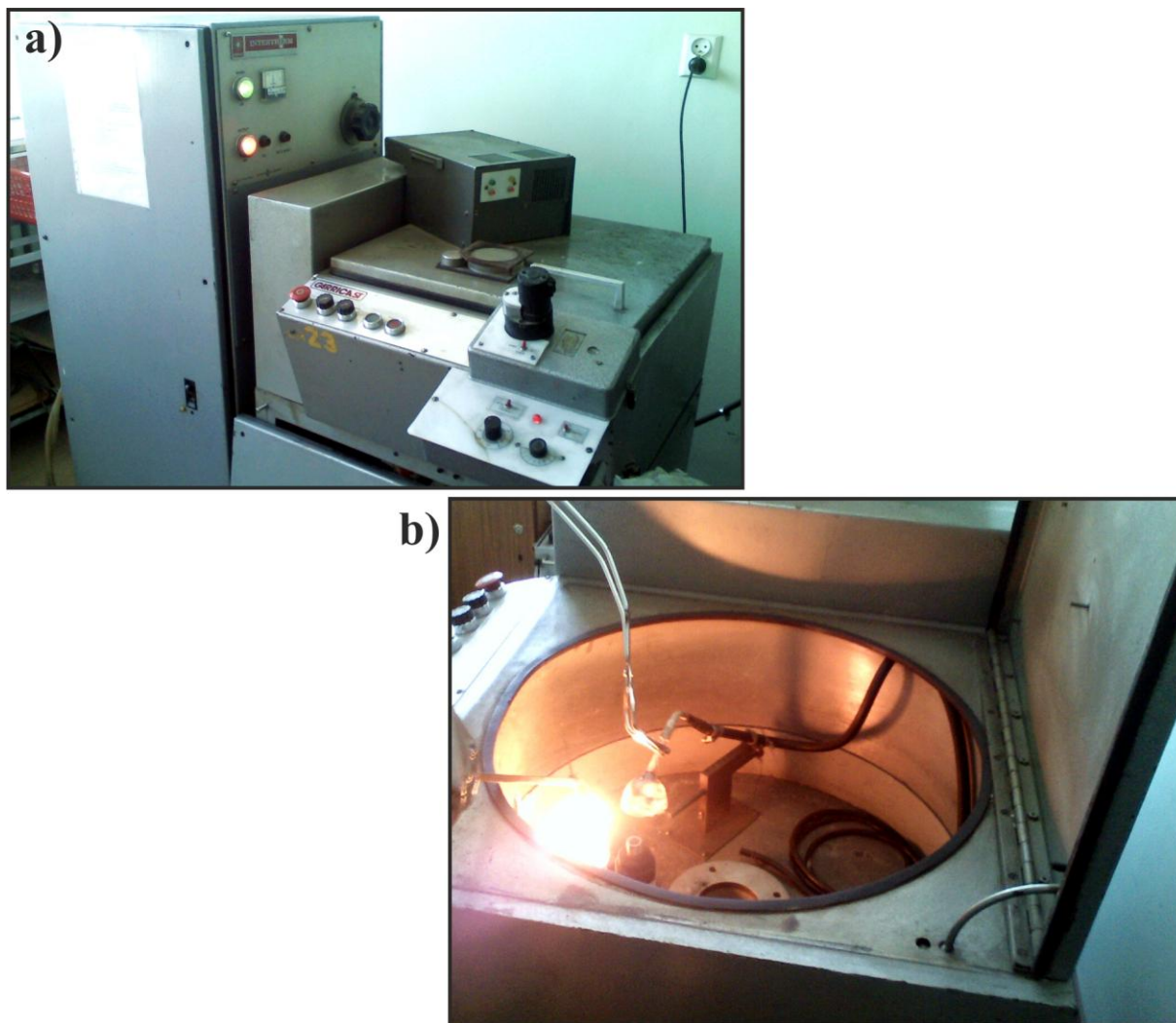
gdzie:  $Wg_A$  – masowy skład wagowy składnika A,  $W_A$  – procenty wagowe składnika A w związku o stechiometrii  $A_xB_yC_z$ ,  $W_{compl}$  – założona, całkowita masa wsadu.

Na podstawie otrzymanych wyników dokonywano ważenia pierwiastków składowych, przy założeniu całkowitej masy wsadu równiej 40 g. Do tego celu użyto elektronicznej wagi laboratoryjnej Radwag WPS210/c/2 o dokładności 0,01 g.

Ze względu na dużą objętość przygotowywanych pierwiastków składowych nastąpiła konieczność jej zmniejszenia w procesie prasowania. Prasowanie wykonano przy użyciu prasy hydraulicznej o nacisku maksymalnym 30 ton, w formie wykonanej z hartowanej stali. Postacią wyjściową wsadu były pastylki o średnicy około 16 mm i wysokości od 10 mm do 15 mm.

## 14.2. Przetapianie wstępne

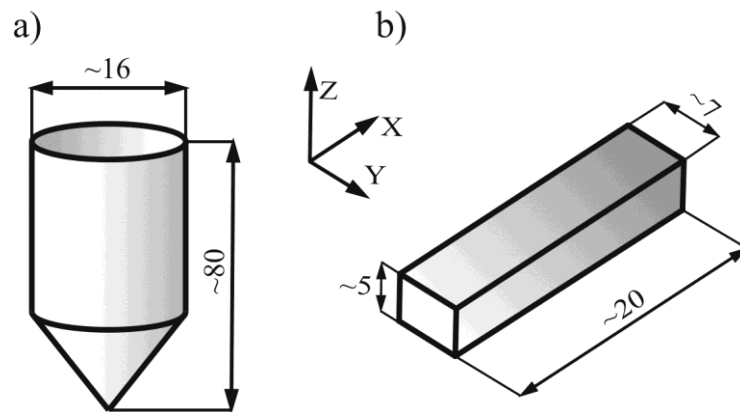
Przetapianie wstępne przeprowadzano w piecu indukcyjnym Garricast firmy Mullard Intertherm (Rys. 16). Wsad do przetopu w postaci przygotowanych wcześniej pastylek, umieszczano w korundowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stożkowych tyglach firmy Almath. Tygiel w uchwycie grafitowym, odgrywającym rolę elementu grzewczego, instalowano w komorze wzrostowej w osi cewki indukcyjnej.



Rys. 16. Piec Garricast (a) oraz widok komory wzrostowej podczas nagrzewania wsadu (b)

Proces przetopu przeprowadzano w atmosferze ochronnej wysokiej czystości Helu (5N). Wsad nagrzewano stopniowo do temperatury około  $1600^{\circ}\text{C}$ , a następnie homogenizowano w tej temperaturze przez około 10 minut. Tak krótki czas homogenizacji spowodowany był koniecznością ograniczenia możliwego parowania aluminium. Po procesie homogenizacji roztop chłodzono wraz z piecem lub w sposób szybki (opisany poniżej), w zależności od metody stosowanej w dalszym etapie technologicznym.

W przypadku chłodzenia z piecem, otrzymany wlewek przyjmował kształt tygła i posiadał średnicę około 16 mm oraz wysokość około 80 mm (Rys. 17a). Tego typu wlewki stosowane były do krystalizacji kierunkowej klasyczną metodą Bridgmana. Wlewki, które w dalszym etapie przeznaczano do procesu przeprowadzanego zmodyfikowaną metodą nachylonego frontu krystalizacji były szybko chłodzone. Szybkie chłodzenie polegało na wylaniu roztopu na płytę z mosiądzu o średnicy 19 cm, obracającą się wokół osi pionowej z prędkością 60 obr./min., którą to płytę ochłodzono wstępnie ciekłym azotem. W wyniku tego otrzymano wlewki w kształcie płytek. Do następnego etapu płytkowe wlewki przycinano do wymiarów około 20 mm × 7 mm × 5 mm (Rys. 17b).

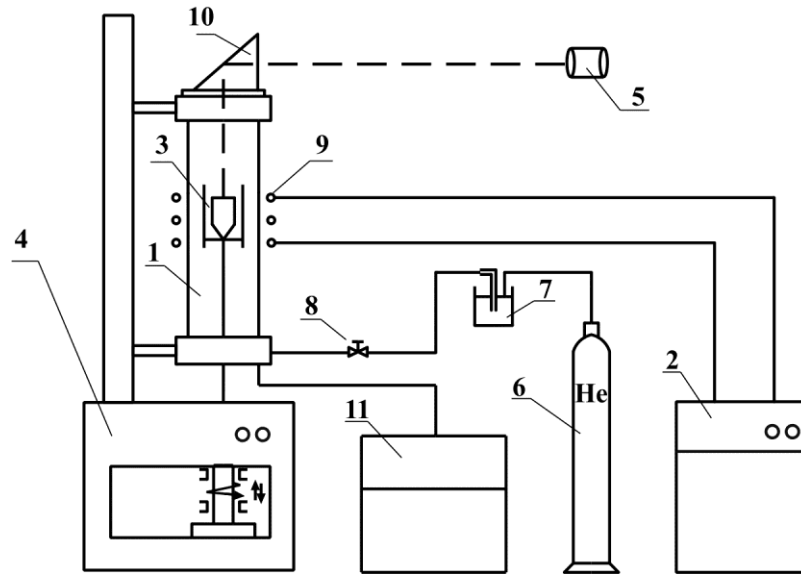


Rys. 17. Wlewek otrzymany w procesie przetapiania wstępnego, przeznaczony do krzepnięcia kierunkowego metodą Bridgmana (a) oraz mIFC (b)

### 14.3. Krzepnięcie kierunkowe

#### 14.3.1. Klasyczna metoda Bridgmana

Procesy kierunkowego krzepnięcia metodą Bridgmana przeprowadzano w piecu indukcyjnym firmy Radyne na stanowisku BCG-256 firmy Metals Research. Urządzenie to pozwala na realizację wytopów metodą Czochralskiego oraz klasyczną pionową metodą Bridgmana. Schemat układu do otrzymywania wlewków metodą Bridgmana przedstawiono na Rys. 18.

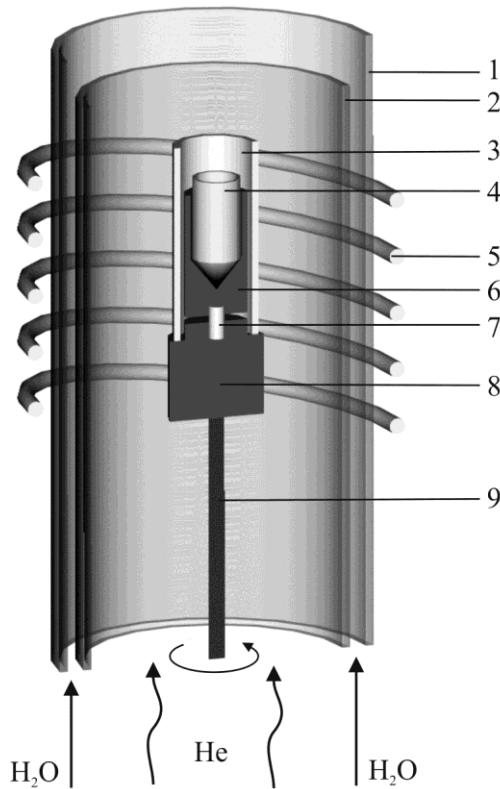


Rys. 18. Schemat układu do otrzymywania kompozytów CQ metodą Bridgmana

1 - komora wzrostowa, 2 - generator grzania indukcyjnego, 3 - tygiel z roztopem, 4 - układ mechaniczny ze sterownikiem, 5 - pirometr, 6 - butla z gazem ochronnym, 7 - naczynie Dewara z wymrażarką, 8 - elektroniczny regulator masowego przepływu gazu, 9 - cewka grzejna, 10 - pryzmat, 11 - układ chłodzący

Głównym elementem stanowiska jest komora wzrostowa (1) oraz generator grzania indukcyjnego wysokich częstotliwości (2). Wyciąganie tygla wraz z uchwytem grafitowym (3) ze strefy wysokiej temperatury zapewnia układ mechaniczny ze sterownikiem (4). Pomiar temperatury roztopu odbywa się przy pomocy pirometru optycznego Pyrolux1 (5). Pirometr ten posiada zakres pomiarowy w granicach  $700 \div 2000^{\circ}\text{C}$  oraz dokładność pomiaru dla mierzonych temperatur  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Gradient temperatury wzdłuż osi tygla wynosi  $4,3 \text{ K/mm}$ . W trakcie procesu otrzymywania przez hermetycznie izolowaną od otoczenia komorę wzrostową przepływa gaz ochronny (6). Regulacja jego przepływu odbywa się za pomocą elektronicznego regulatora przepływu masowego (8).

Rys. 19 przedstawia komorę wzrostową, która utworzona jest przez system dwóch współosiowych rur kwarcowych (1, 2), chłodzonych wodą przepływającą pomiędzy nimi. Układ grzewczy tworzy podstawa grafitowa (8) z grafitowym uchwytem (6) na tygiel (4) oraz cewka indukcyjna (5), umieszczona wokół zewnętrznej rury kwarcowej i podłączona do generatora. Izolację cieplną pomiędzy grafitowym elementem grzewczym a wewnętrzną rurą kwarcową stanowi cylindryczna osłona termiczna (3) wykonana z korundu.



Rys. 19. Schemat komory wzrostowej stanowiska BCG-256

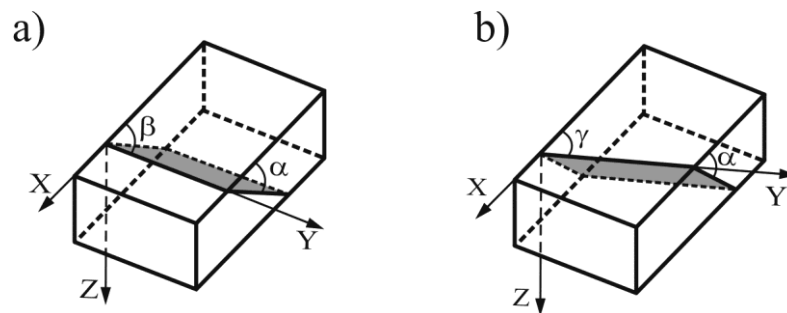
1, 2 - rury kwarcowe, 3 - osłona termiczna, 4 - tygiel, 5 - cewka indukcyjna, 6 - uchwyt grafitowy, 7 - łącznik ceramiczny, 8 - podstawa grafitowa, 9 - pręt stalowy, służący do wyciągania z obszaru grzania

Wsad do wytopu końcowego stanowił wlewek cylindryczny, otrzymany wcześniej w procesie przetapiania wstępnego. Umieszczano go w korundowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stożkowych tyglach firmy Almath. Tygiel wraz z wsadem instalowano w uchwycie grafitowym, a cały układ montowano w komorze wzrostowej, w obszarze działania cewki indukcyjnej. Pierwsza faza wytopu, trwająca około 12 godzin, obejmowała oczyszczenie komory wzrostowej z wszelkich zanieczyszczeń gazowych. Odbywało się to poprzez przepuszczenie przez komorę wzrostową wysokiej czystości helu (He 5N). Przepływ gazu, ustalony przy pomocy przepływomierza wynosił  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ . W fazie drugiej następowało stopniowe nagrzewanie, aż do roztopienia wsadu. Maksymalna temperatura roztopu, zmierzona na jego powierzchni wynosiła około  $1450^\circ\text{C}$ , zarówno dla stopów Al-Cu-Fe jak i dla stopów Al-Cu-Co. Po osiągnięciu żądanej temperatury tygiel z roztopem opuszczano ze strefy wysokiej temperatury z zadaną prędkością.



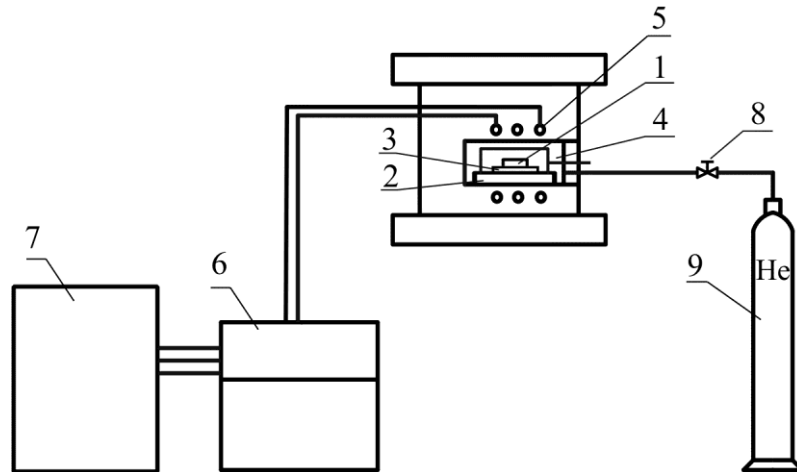
### 14.3.2. Zmodyfikowana metoda IFC

Metoda nachylonego frontu krystalizacji (IFC) jest odmianą statycznej metody Bridgmana, dla której front krzepnięcia przesuwają się w orientacji poziomej [76]. Front ten nie jest prostopadły, lecz nachylony pod pewnym kątem  $\alpha$  do kierunku krzepnięcia X (Rys. 20a). Modyfikacja metody IFC (nazywana dalej metodą mIFC) polega na wymuszeniu przez odpowiednio dobrany, asymetryczny kształt elementów grzewczych z grafitu, pochylenia frontu krzepnięcia poprzez jego obrót względem nie jednej osi (oś Y,  $\alpha$  - kąt obrotu,  $\alpha < 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ , Rys. 20a), ale względem dwóch osi (Y i Z,  $\alpha$  i  $\gamma$  - kąty obrotu,  $\alpha$  i  $\gamma < 90^\circ$ , Rys. 20b). Umożliwia to otrzymywanie kompozytów z wyższymi niż w przypadku klasycznej metody Bridgmana prędkościami, przy jednoczesnej poprawie jakości ich struktury [77].



Rys. 20. Schemat ułożenia frontu krzepnięcia w metodzie IFC (a) i mIFC (b); pole zaciemnione przedstawia front krzepnięcia

Procesy kierunkowego krzepnięcia metodą mIFC przeprowadzano w piecu indukcyjnym Garricast firmy Mullard Intertherm na stanowisku wzrostowym, przedstawionym schematycznie na Rys. 21. Podstawowym elementem stanowiska jest komora wzrostowa (4) oraz generator grzania indukcyjnego wysokich częstotliwości (7) wraz ze sterownikiem (6). Układ grzewczy dla wsadu (1), umieszczonego na płytce z leukoszafiru (2) tworzy element grafitowy (3) oraz cewka indukcyjna (5) umieszczona współosiowo w komorze wzrostowej. W trakcie procesu otrzymywania przez hermetycznie izolowaną od otoczenia komorę wzrostową przepływa gaz obojętny (9). Regulacja jego przepływu odbywa się za pomocą regulatora przepływu masowego (8).

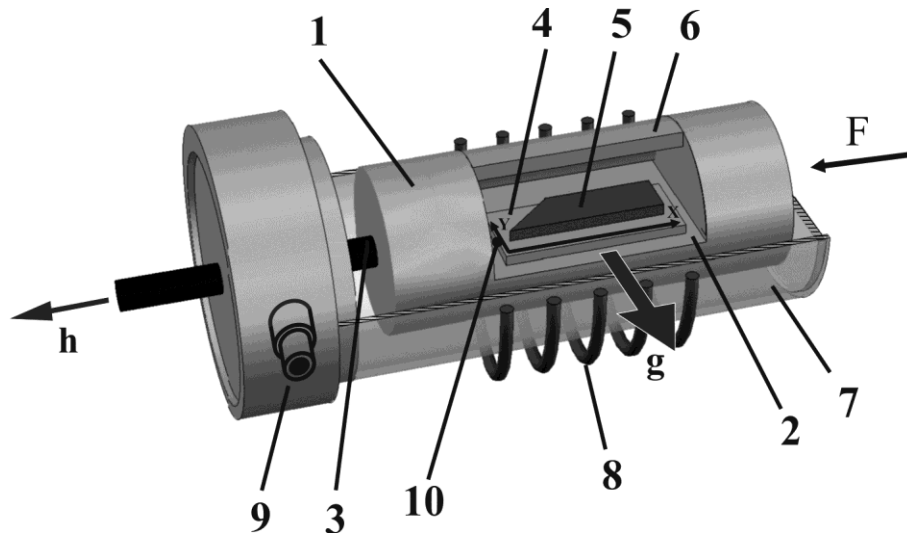


Rys. 21. Schemat układu do otrzymywania kompozytów CQ metodą mIFC

1 - płytka wsadu, 2 - płytka z leukosafiru, 3 - grafitowy element grzewczy, 4 - komora wzrostowa, 5 - cewka indukcyjna, 6 - sterownik generatora grzania indukcyjnego, 7 - generator grzania indukcyjnego, 8 - regulator masowego przepływu gazu, 9 - butla z gazem

Rys. 22 przedstawia komorę wzrostową stanowiska do otrzymywania kompozytów metodą mIFC, w której głównym komponentem jest grafitowy element grzewczy (1), mocowany za pomocą wolframowego pręta (3) w podporze wewnątrz komory. W elemencie grafitowym wykonana jest przelotowa półka (2). Na półce zainstalowana jest płytka z leukosafiru P (4), na której umieszcza się wsad do wytopu (5). Półkę z wsadem przykrywa się asymetryczną pokrywą z grafitu (6), a na cały układ nasuwa się kwarcową czaszę (7 – widoczna tylko dolna część przekroju częściowego), zapewniającą hermetyczną izolację od otoczenia, wewnątrz której w trakcie procesu otrzymywania przepływa gaz obojętny. Proces krzepnięcia kierunkowego odbywa się dzięki powolnemu obniżeniu mocy generatora.

Pomiar temperatury roztopionego wsadu odbywał się przy pomocy ekranowanej mikrotermopary, umieszczonej w punkcie 10 na Rys. 22. Nachylenie frontu krzepnięcia względem dwóch osi było wynikiem użycia asymetrycznej pokrywki grafitowej (6). W ten sposób wymuszone zostało odprowadzanie ciepła nie tylko w kierunku h przez pręt wolframowy ale również w kierunku g (Rys. 22). Dzięki zastosowaniu takiej konstrukcji pokrywki, a co za tym idzie wymuszeniu pochylenia frontu krzepnięcia, uzyskano możliwość prowadzenia procesu z podwyższoną prędkością, bez obawy zaburzeń składu chemicznego na czole frontu krzepnięcia [73].



Rys. 22. Schemat komory wzrostowej stanowiska do otrzymywania kwazikryształów metodą mIFC

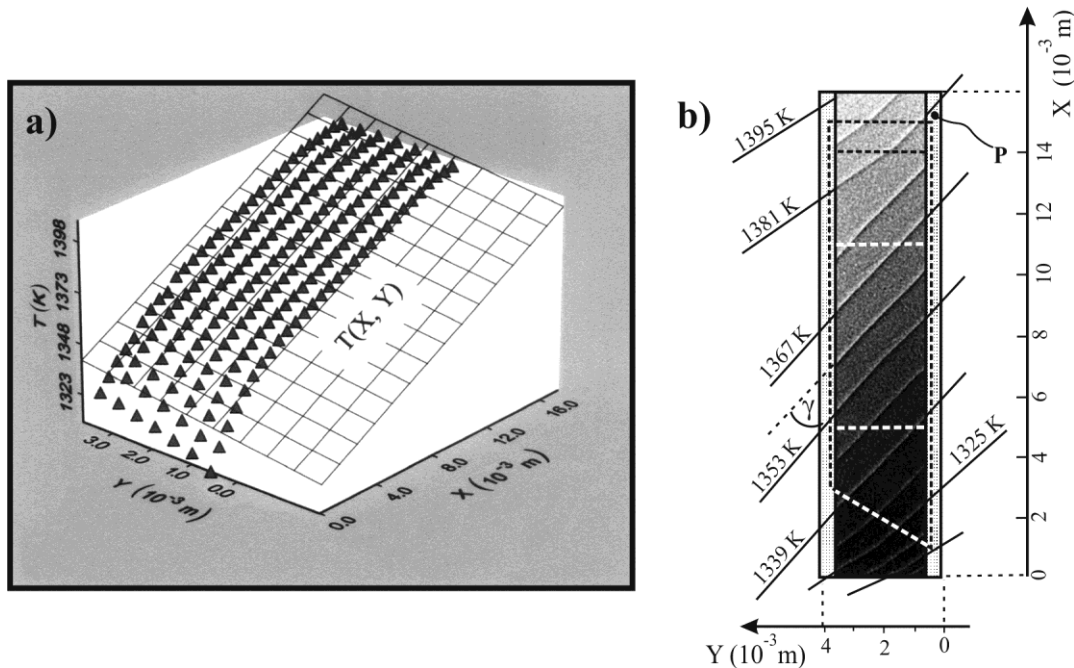
1 – grafitowy element grzewczy, 2 – półka grafitowa, 3 – pręt wolframowy, 4 – płytka z leucosafiru P, 5 – wślad, 6 – asymetryczna pokrywa grafitowa, 7 – czasza kwarcowa w przekroju częściowym, 8 – cewka generatora, 9 – króciec stalowo-kwarcowy, 10 – miejsce umieszczenia termopary sterującej, F – oś pieca

Skład chemiczny krzepnącej fazy stałej często może istotnie różnić się od składu chemicznego fazy stopionej, więc przy ustalonym procesie krzepnięcia musi występować dyfuzja pewnych składników w cieczy do lub od frontu krzepnięcia. Przy dużych prędkościach krzepnięcia i froncie prostopadłym do kierunku krzepnięcia, dyfuzja nie nadąży dostarczać odpowiedniej ilości składników, niezbędnych do krzepnięcia fazy stałej i front może być niestabilny. Gdy front krzepnięcia jest nachylony względem jednej osi (Rys. 20a), ciągłość frontu krzepnięcia może być zachowana ale kosztem tego, że będzie to tylko w górnej warstwie wśladu. Dolna jego warstwa będzie odgrywać rolę „rezerwuaru” cieczy reszkowej. Zwiększenie prędkości krzepnięcia powoduje jedynie zmniejszenie grubości tej warstwy, a nie fragmentacji frontu krzepnięcia, jak by to było w przypadku jego prostopadłości do kierunku krzepnięcia. Nachylenie frontu krzepnięcia względem dwóch osi (Rys. 20b) powoduje przy wzroście prędkości możliwość zmniejszenia nie tylko grubości, ale również szerokości powyższej warstwy, ułatwiając dopasowanie się powierzchni frontu krzepnięcia do możliwości dostarczania odpowiedniej ilości pierwiastków do lub od frontu krzepnięcia, a co za tym idzie – dostosowanie się do prędkości wzrostu [74].

Gradient temperatury w procesie krzepnięcia metodą mIFC wynosi 3,5 K/mm. Na Rys. 23a przedstawiono rozkład temperatury na powierzchni płytki z leucosafiru P (Rys. 23a), na którym umieszczony był wślad. Temperaturę mierzono przy użyciu dodatkowej ekranowanej mikrotermopary, przesuwanej wzdłuż osi X oraz Y (Rys. 23a) za pomocą specjalnego napędu mechanicznego. Wyniki pomiarów wykazały, że na większości obszaru

podłoża rozkład temperatury może być opisany płaszczyzną  $T(X,Y)$  (Rys. 23a). Jedynie kilkumilimetrowe obszary o współrzędnej  $X$  z zakresów  $0 \div 2$  mm oraz  $14 \div 16$  mm, wykazywały odchylenie od płaszczyznowej zależności  $T(X,Y)$ .

Na podstawie rozkładu temperatury przedstawionego na Rys. 23a, wykorzystując program AXUM-5 (Technical Data and Data Analysis), otrzymano rozkład izoterm na płaszczyźnie  $P$ , przedstawiony na Rys. 23b. Krzepnięcie odbywało się w kierunku osi  $X$ . Kąt  $\gamma$  opisujący nachylenie izoterm względem kierunku krzepnięcia, wynosił około  $42^\circ$ .



**Rys. 23. Rozkład temperatury  $T(X,Y)$  (a) oraz ułożenie izoterm na powierzchni płytki z leukosafiru P (b); linią przerywaną zaznaczono kontur płytki wsadu, jaśniejsze obszary odpowiadają wyższej temperaturze**

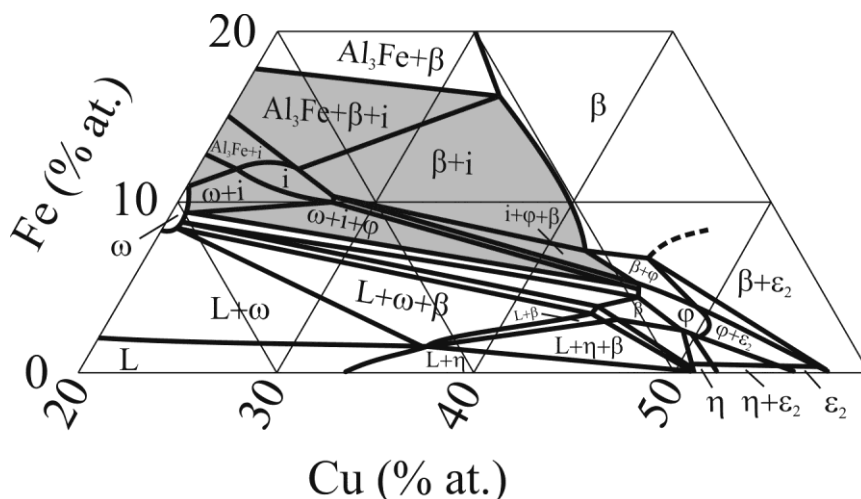
Wsad do procesu krzepnięcia kierunkowego stanowił wlewek płytkowy, otrzymany wcześniej w procesie przetapiania wstępnego. Umieszczano go na płytce z leukosafiru, którą instalowano na półce elementu grafitowego. Cały układ montowano w komorze wzrostowej, w obszarze działania cewki indukcyjnej. Podczas procesu przez wnętrze kwarcowej czaszy przepuszczano wysokiej czystości hel (He 5N). Wsad nagrzewano do temperatury  $1200^\circ\text{C}$ , mierzonej po zaostrożonej stronie wlewka (Rys. 23b), a następnie temperaturę obniżano do  $840^\circ\text{C}$  z prędkością  $14^\circ\text{C/h}$ . Roztopiony wsad zachowywał swój kształt dzięki siłom napięcia powierzchniowego. Po osiągnięciu temperatury  $840^\circ\text{C}$  wyłączano generator prądowy i dalej chłodzono otrzymany wlewek wraz z piecem.

#### 14.4. Zestawienie przeprowadzonych procesów otrzymywania

Do badań wybrano dwa typy stopów: Al-Cu-Fe, mogące zawierać ikosaedryczną fazę kwazikrystaliczną, oraz Al-Cu-Co, mogące zawierać dekadonalną fazę kwazikrystaliczną. Wyjściowe składy chemiczne dobrano na podstawie dostępnych danych literaturowych, w taki sposób aby jedną z faz była w przypadku stopów Al-Cu-Fe – ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna, a w przypadku stopów Al-Cu-Co – dekadonalna faza kwazikrystaliczna (patrz niżej). W miarę postępu badań eliminowano składy chemiczne oraz prędkości otrzymywania, które nie zapewniały realizacji celów pracy, precyzując jednocześnie zakres tych parametrów do realizacji kolejnych procesów otrzymywania.

##### 14.4.1. Stop Al-Cu-Fe

Wybrane składy chemiczne stopu Al-Cu-Fe zawierały się na przekrojach diagramu fazowego w obszarach współistnienia kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej  $i$  i krystalicznych faz  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $\varphi$  i  $Al_3Fe$ , dla których to faz istnieje możliwość ich otrzymania w postaci stabilnej podczas krzepnięcia z cieczy. Na Rys. 24 przedstawiono fragment izotermicznego przekroju diagramu fazowego stopu Al-Cu-Fe w  $600^\circ C$  z zaznaczonym obszarem, z którego wybierano wyjściowe składy chemiczne. Składy chemiczne stopów sprecyzowano uwzględniając dodatkowo dane literaturowe, opisujące stabilne polikrystaliczne stopy z obszaru zaznaczonego na Rys. 24 [56].



Rys. 24. Fragment przekroju izotermicznego diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w  $600^\circ C$  [56] z zaznaczonym obszarem wyboru wyjściowych składów chemicznych

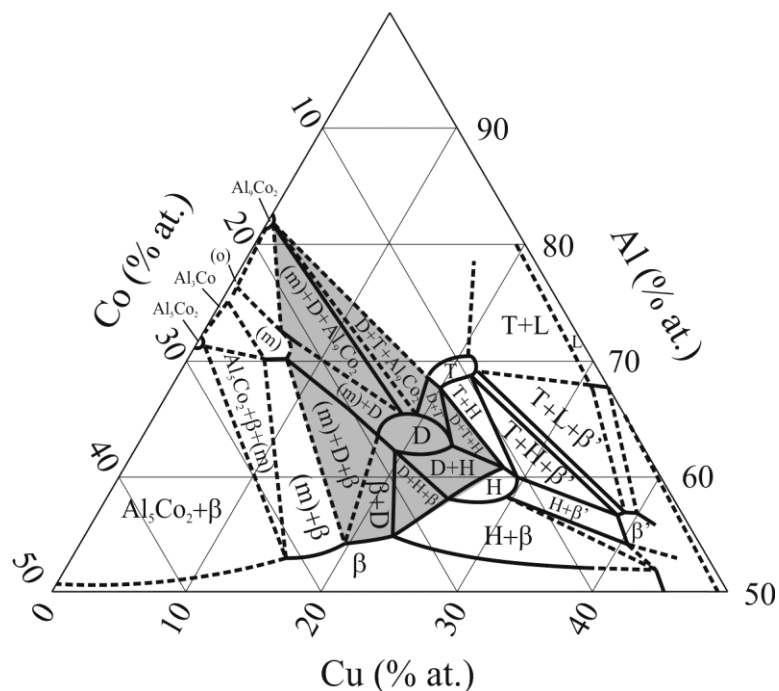
W Tabeli 5 przedstawiono zestawienie użytych składów chemicznych i parametry przeprowadzonych wytopów. Wszystkie wytopy stopów Al-Cu-Fe przeprowadzono metodą Bridgmana, modyfikując w zależności od wyników badań wstępnych skład oraz prędkość wyciągania ze strefy wysokiej temperatury.

**Tab. 5. Wyjściowe składy chemiczne i parametry otrzymywania kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe**

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Metoda otrzymywania	Gradient temperatury [K/mm]
1	Al <sub>61</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>12</sub>	0,01	Bridgmana	4,3
2		0,02		
3		0,05		
4		0,07		
5		0,1		
6		0,5		
7	Al <sub>60</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>14</sub>	0,05		
8		0,5		
9	Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	0,1		
10	Al <sub>58</sub> Cu <sub>37</sub> Fe <sub>5</sub>	0,5		
11	Al <sub>62</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>	0,05		
12		0,1		

#### 14.4.2. Stop Al-Cu-Co

Wybrane składy chemiczne stopu Al-Cu-Co zawierały się na przekrojach diagramu fazowego w obszarach współistnienia kwazikrystalicznej fazy dekadonalnej *D* i krystalicznych faz *T*, *H*,  $\beta$ , *H*, *m* i *Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>*, dla których to faz istnieje możliwość ich otrzymania w postaci stabilnej podczas krzepnięcia z cieczy. Na Rys. 25 przedstawiono fragment izotermicznego przekroju diagramu fazowego stopu Al-Cu-Co w 600°C z zaznaczonym obszarem, z którego wybierano wyjściowe składy chemiczne. Składy chemiczne stopów sprecyzowano uwzględniając dodatkowo dane literaturowe, opisujące stabilne polikrystaliczne stopy z obszaru zaznaczonego na Rys. 25 [61].



Rys. 25. Fragment przekroju izotermicznego diagramu fazowego stopu Al-Cu-Co w 600°C [64] z zaznaczonym obszarem wyboru wyjściowych składów chemicznych

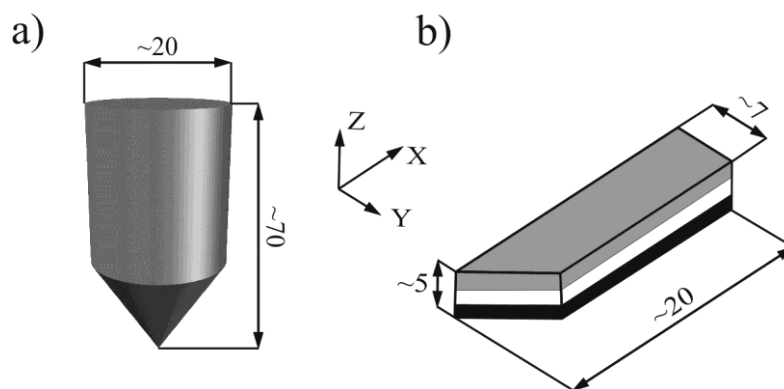
W Tabeli 6 przedstawiono zestawienie użytych składów chemicznych oraz metod otrzymywania wraz z parametrami przeprowadzonych wytopów. Pierwszą partię wytopów stopów Al-Cu-Co przeprowadzono przy zastosowaniu metody Bridgmana. Ze względu na brak rezultatów, spełniających wszystkie założenia pracy dokonano zmiany metody otrzymywania kompozytów na mIFC.

Tab. 6. Wyjściowe skład chemiczne i parametry otrzymywania kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Metoda otrzymywania	Gradient temperatury [K/mm]
1	Al <sub>65</sub> Cu <sub>26</sub> Co <sub>9</sub>	0,5	Bridgmana	4,3
2	Al <sub>65</sub> Cu <sub>33,7</sub> Co <sub>1,3</sub>			
3	Al <sub>71</sub> Cu <sub>17</sub> Co <sub>12</sub>			
4	Al <sub>74</sub> Cu <sub>11</sub> Co <sub>15</sub>			
5	Al <sub>65</sub> Cu <sub>32,9</sub> Co <sub>2,1</sub>	10		
6		5		
7		2		
8	Al <sub>73,5</sub> Cu <sub>17,5</sub> Co <sub>9</sub>	0,5	mIFC	3,5

## 15. Przygotowanie próbek do badań

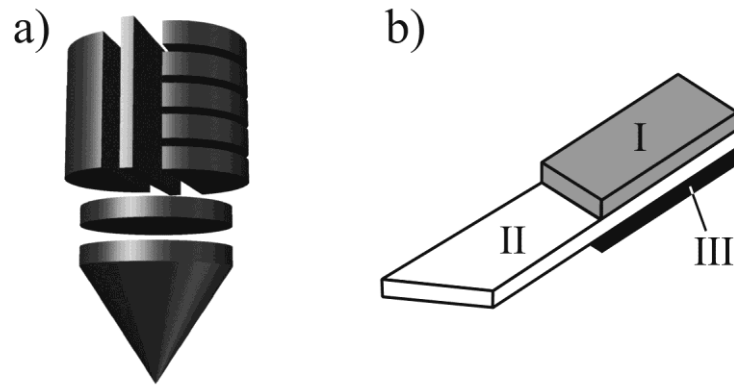
W zależności od metody wytwarzania, otrzymane wlewki posiadały różne kształty i rozmiary. Wlewki otrzymane metodą Bridgmana miały kształt cylindryczny, zakończony jednostronnie stożkiem (Rys. 26a). Ich średnica oscylowała wokół wartości 20 mm, a długość wahała się w granicach od 60 ÷ 80 mm w zależności od składu chemicznego stopu. Wlewki otrzymane metodą mIFC posiadały kształt płytki o ściętej jednej z pionowych krawędzi (Rys. 26b). Wymiary otrzymywanych płytek wynosiły 20 mm × 7 mm × 5 mm.



Rys. 26. Kształty wlewków otrzymanych metodą Bridgmana (a) i mIFC (b)

Próbki do większości badań wycinano z wlewków metodą elektroiskrową przy użyciu przecinarki Servomet SMD firmy Metal Research. Cylindryczne wlewki do badań metalograficznych przecinano równolegle i prostopadle do kierunku krzepnięcia (osi symetrii wlewka) w sposób pokazany na Rys. 27a. Płytkowe wlewki otrzymane metodą mIFC wycinano elektroiskrowo, a następnie szlifowano na papierach ściernych o dużej gradacji w celu usunięcia zewnętrznych (I i III) warstw wlewka (Rys. 27b), gdyż badania wykazały, że jedynie środkowa warstwa jest kompozytem zawierającym włókna fazy kwazikrystalicznej, a pozbawionym porów (patrz: Rozdział 18.2). Warstwa I była warstwą monokwazikrystaliczną, a warstwa III warstwą mocno porowatą.



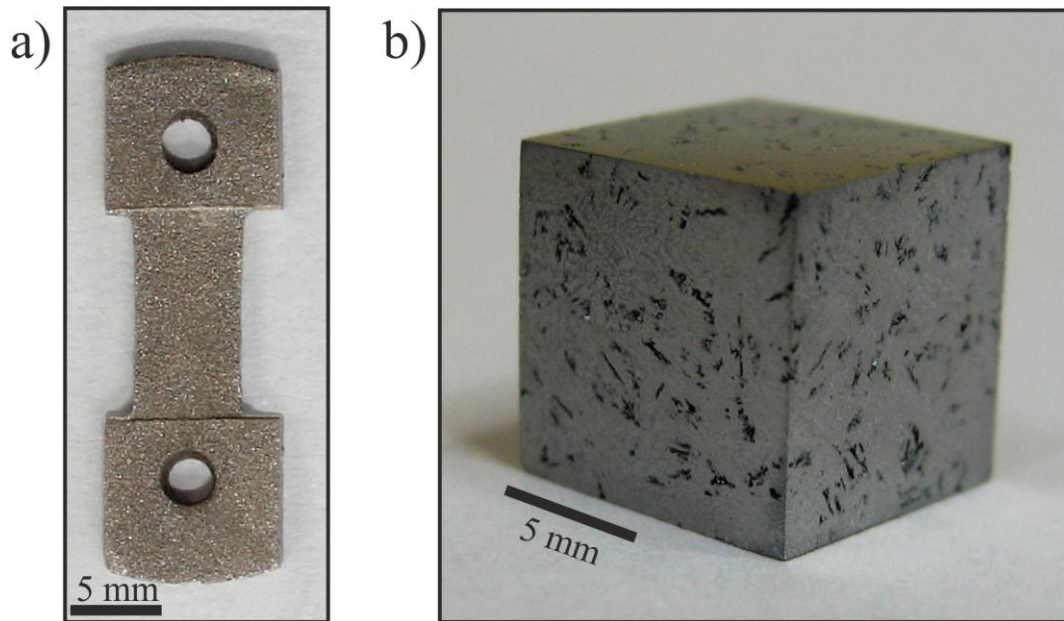


**Rys. 27. Sposób przygotowywania wlewków do badań: cięcie elektroiskrowe (a) i zeszlirowanie warstw zewnętrznych I i III (b); I - warstwa monokwazikrystaliczna, II - warstwa kompozytowa, III - warstwa porowata**

Powierzchnie próbek przeznaczonych do badań przy użyciu mikroskopu optycznego oraz elektronowego skaningowego, przygotowano poprzez wykonanie zglądów metalograficznych. W tym celu próbki zainkludowano w stopie Wooda po uprzednim ich oczyszczeniu przy użyciu myjki ultradźwiękowej Sonic 2 firmy Polsonic. Następnie próbki szlifowano na papierach ściernych o gradacjach ziaren od 300 poprzez 600, 1000, 1500 do 2000. Zeszlirowane powierzchnie polerowano na filcach w zawiesinach polerskich przez około 24 h. Prace wykonywano przy użyciu polerko-szlifierki Forcipol 1V firmy Metkon, wyposażonej w system obrotowych chwytaków Forcimat.

Próbki do badań, w których niezbędna jest postać proszkowa, przygotowano poprzez wycięcie z każdego wlewka kawałków materiału, które rozdrobniono, a następnie roztarto na drobnoziarnisty proszek w mójdzierzu agatowym. Z uwagi na dużą kruchość faz kwazikrystalicznych taki sposób przygotowywania proszku pozwalał na uzyskanie wystarczająco drobnych ziaren, również do badań metodami elektronowej mikroskopii transmisyjnej. W tym przypadku cząsteczki proszku osadzano na bardzo drobnej siatce węglowej.

Próbki do badań, które wymagały specyficznych kształtów i wymiarów wykonywano metodą elektroiskrową przy użyciu specjalnie formowanych elektrod. Cięcie prowadzono elektrodami z blachy miedzianej lub mosiężnej, planowanie powierzchni – elektrodami w postaci bloków mosiężnych, a otwory – elektrodami w postaci mosiężnych prętów. Przykładowe próbki o specjalnych kształtach przedstawiono na Rys. 28.



**Rys. 28. Przykładowe próbki do badań zależności naprężenie-odkształcenie w próbie jednoosiowego rozciągania (a) i do badań przewodnictwa temperaturowego (b)**

Z uwagi na właściwości badanych materiałów (przede wszystkim kruchość), specyfikę kształtów niektórych rodzajów próbek oraz konieczność modyfikacji tych kształtów w efekcie otrzymywanych wyników, ten etap pracy był bardzo czasochłonny.

## 16. Rentgenowska analiza fazowa

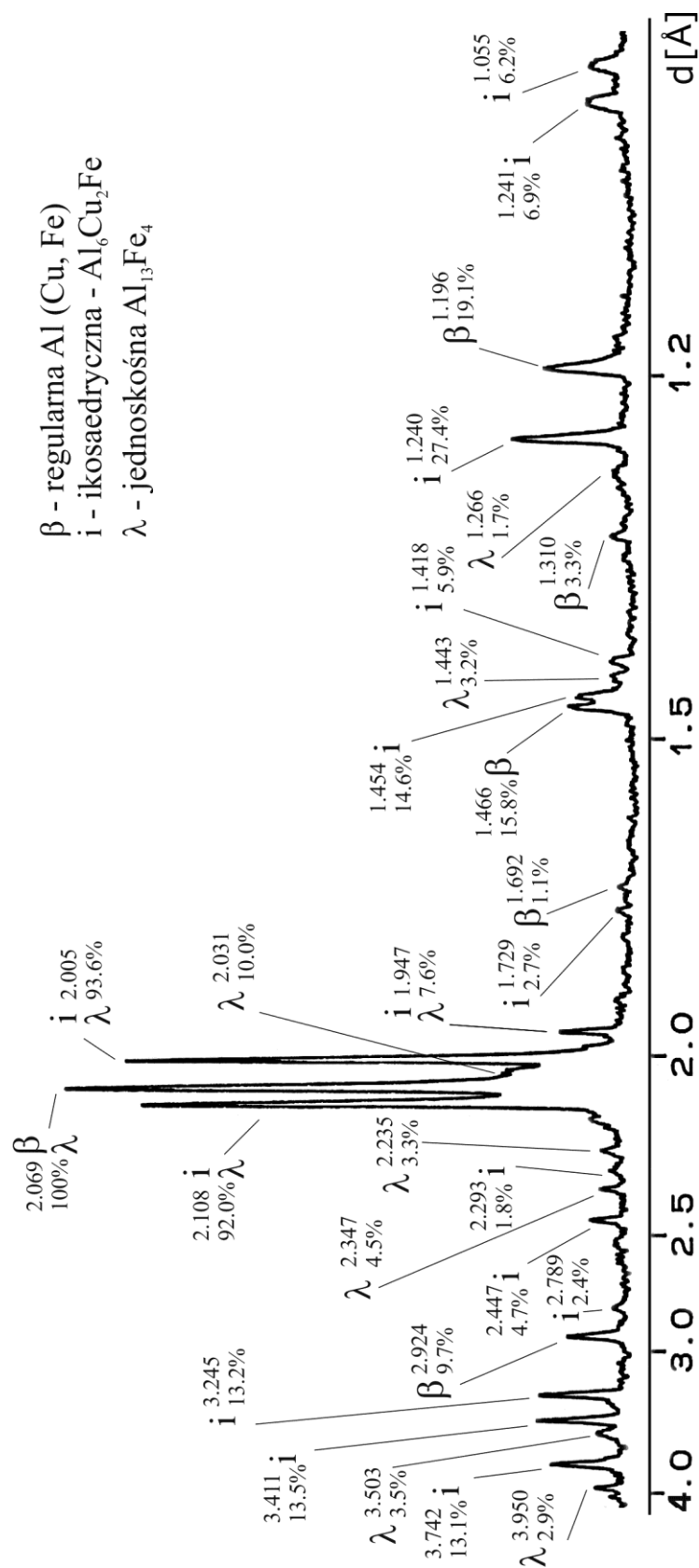
Rentgenowską proszkową analizę fazową przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Philips PW 1130/00 oraz Inel 2107. W przypadku dyfraktometru Philips używano promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  lampy miedziowej ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), a w przypadku dyfraktometru Inel – promieniowania  $\text{CoK}\alpha_1$  lampy kobaltowej ( $\lambda = 1,78898 \text{ \AA}$ ), przy zastosowaniu monochromatora grafitowego. Lampy zasilano prądem o natężeniu  $I = 20 \text{ mA}$  i napięciu  $U = 40 \text{ kV}$ . Dyfraktogramy wykonywane przy zastosowaniu dyfraktometru Philips rejestrowano w zakresie kątowym kąta  $2\theta$  od  $15^\circ$  do  $120^\circ$  z krokiem kąta  $2\theta$  równym  $0,05^\circ$ , a czas zliczania w każdym punkcie pomiarowym wynosił 4 s. Dyfraktometr Inel wyposażony jest w licznik czuły na pozycję. Identyfikacji poszczególnych faz dokonano przy użyciu kartotek ICDD oraz z pomocą oprogramowania Philips X'Pert Graphics & Identify, jak i przy zastosowaniu dodatkowych danych z najnowszych publikacji.

### 16.1. Stop Al-Cu-Fe

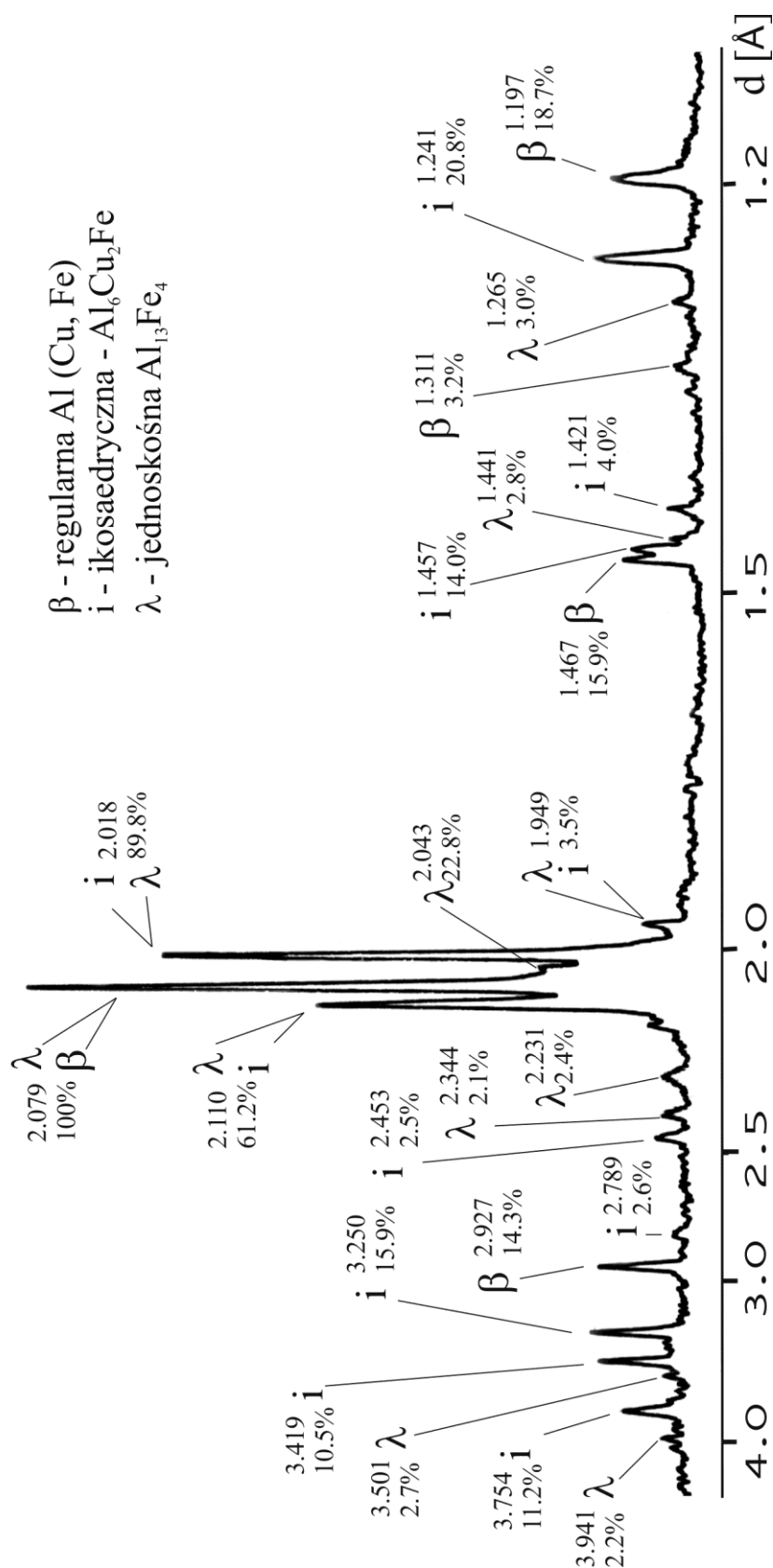
Analiza dyfraktogramów rentgenowskich stopów Al-Cu-Fe pozwoliła ustalić dla większości próbek występowanie trzech faz, wchodzących w skład otrzymanych kompozytów. Zidentyfikowano refleksy kwazikrystalicznej ikosaedrycznej fazy  $i$  o składzie stechiometrycznym  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ , refleksy krystalicznej regularnej fazy  $\beta$  –  $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Fe})$  oraz refleksy krystalicznej jednoskośnej fazy  $\lambda$  –  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ . Przykładowe dyfraktogramy przedstawiono na Rys. 29 i Rys. 30.

W przypadku składów wyjściowych  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  i  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  poza fazami występującymi we wszystkich pozostałych otrzymanych próbkach, takimi jak kwazikrystaliczna faza  $i$  oraz krystaliczne fazy  $\beta$  i  $\lambda$ , zidentyfikowano dodatkowo krystaliczną, heksagonalną fazę  $\varepsilon$  –  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ . Przykładowy dyfraktogram przedstawiono na Rys. 31. Stopy o składzie namiarowym  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$  zawierały dodatkowo fazę  $\chi$ .

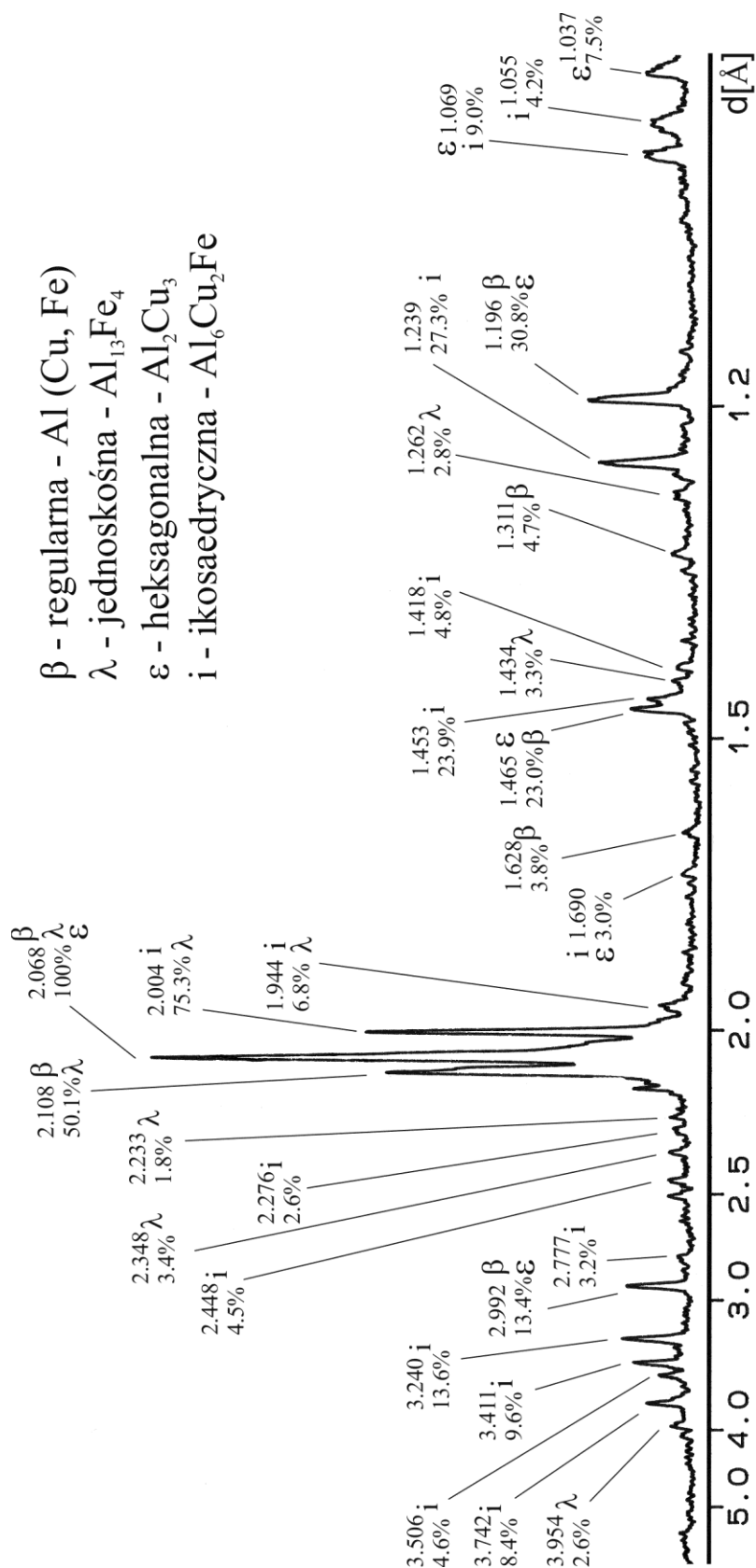
W Tabeli 7 zamieszczono zestawienie faz, zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe.



Rys. 29. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego z prędkością 0,05 mm/min. (promieniowanie  $\text{CoK}\alpha_1$ )



Rys. 30. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego z prędkością 0,02 mm/min. (promieniowanie  $\text{CoK}\alpha_1$ )



Rys. 31. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego z prędkością 0,05 mm/min. (promieniowanie  $\text{CoK}\alpha_1$ )

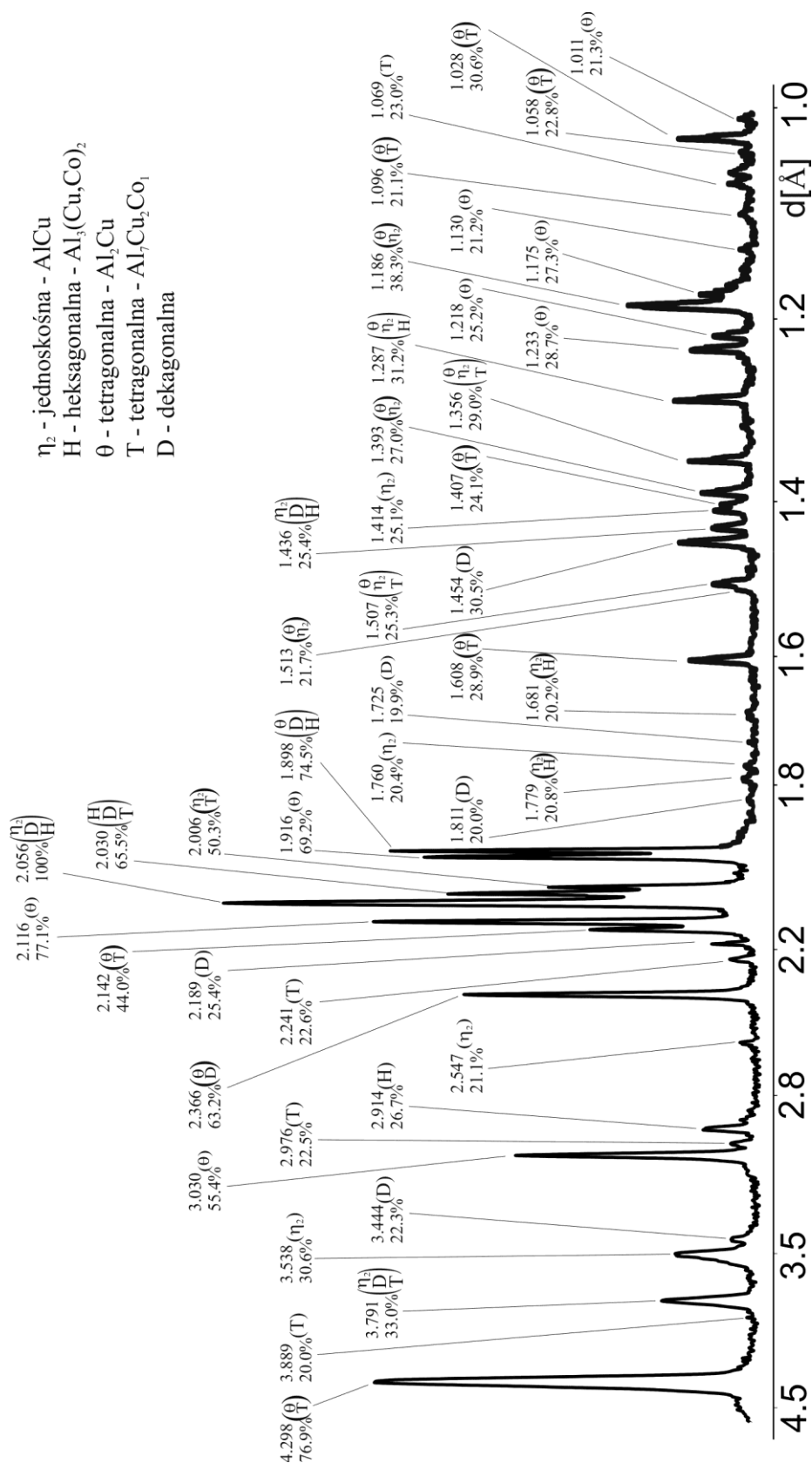
Tab. 7. Zestawienie faz zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Metoda otrzymywania	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Zidentyfikowane fazy
1	Al <sub>61</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>12</sub>	Bridgmana	0,01	β, i, λ
2			0,02	β, i, λ
3			0,05	β, i, λ
4			0,07	β, i, λ
5			0,1	β, i, λ
6			0,5	β, i, λ, ω
7	Al <sub>60</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>14</sub>		0,05	β, i, λ, ε
8			0,5	β, i, λ, ω
9	Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>		0,1	β, i, λ, ω
10	Al <sub>58</sub> Cu <sub>37</sub> Fe <sub>5</sub>		0,5	β, i, χ
11	Al <sub>62</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>		0,05	β, i, λ
12			0,1	β, i, λ

## 16.2. Stop Al-Cu-Co

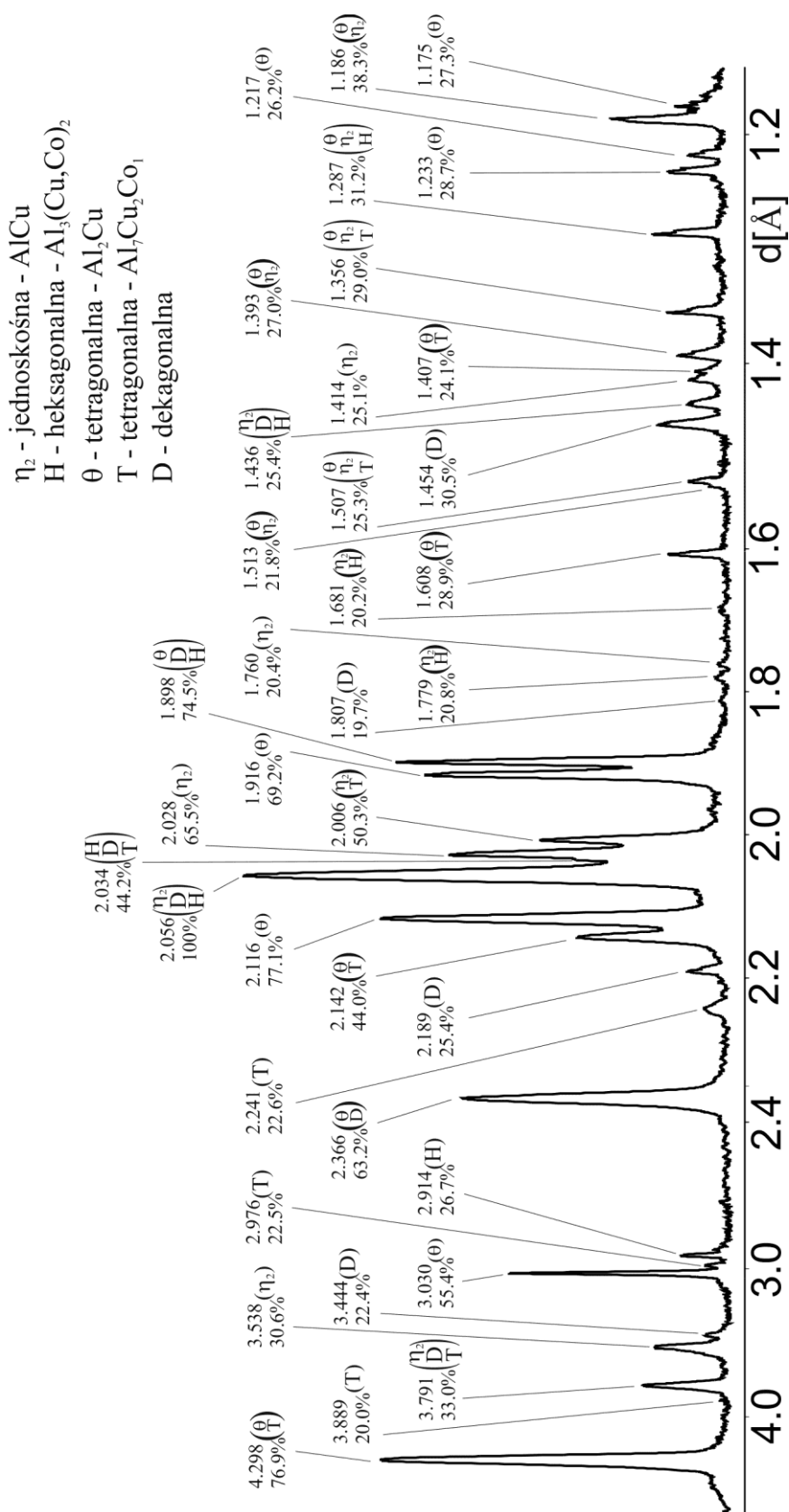
Analiza dyfraktogramów rentgenowskich stopów Al-Cu-Co pozwoliła na identyfikację dwóch faz, powstających podczas otrzymywania kompozytów ze wszystkich użytych składów chemicznych – fazy tetragonalnej  $\theta$  o składzie stechiometrycznym Al<sub>2</sub>Cu i fazy tetragonalnej  $T$  o składzie stechiometrycznym Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Co. W większości przypadków występowała również dekahedralna faza kwazikrystaliczna  $D$  (patrz też: Rozdział 20 i 23.1). W zależności od metody i prędkości stosowanej w procesie otrzymywania oraz użytego wyjściowego składu chemicznego, zidentyfikowano również takie fazy jak: regularna faza  $\beta$  o składzie stechiometrycznym Al(Cu,Co), heksagonalna faza  $H$  o składzie stechiometrycznym Al<sub>3</sub>(Cu,Co)<sub>2</sub> i jednoskośna faza  $\eta_2$  o składzie stechiometrycznym AlCu. Przykładowe dyfraktogramy przedstawiono na Rys. 32, Rys. 33 i Rys. 34.

W Tabeli 8 zamieszczono zestawienie faz zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopów Al-Cu-Co.

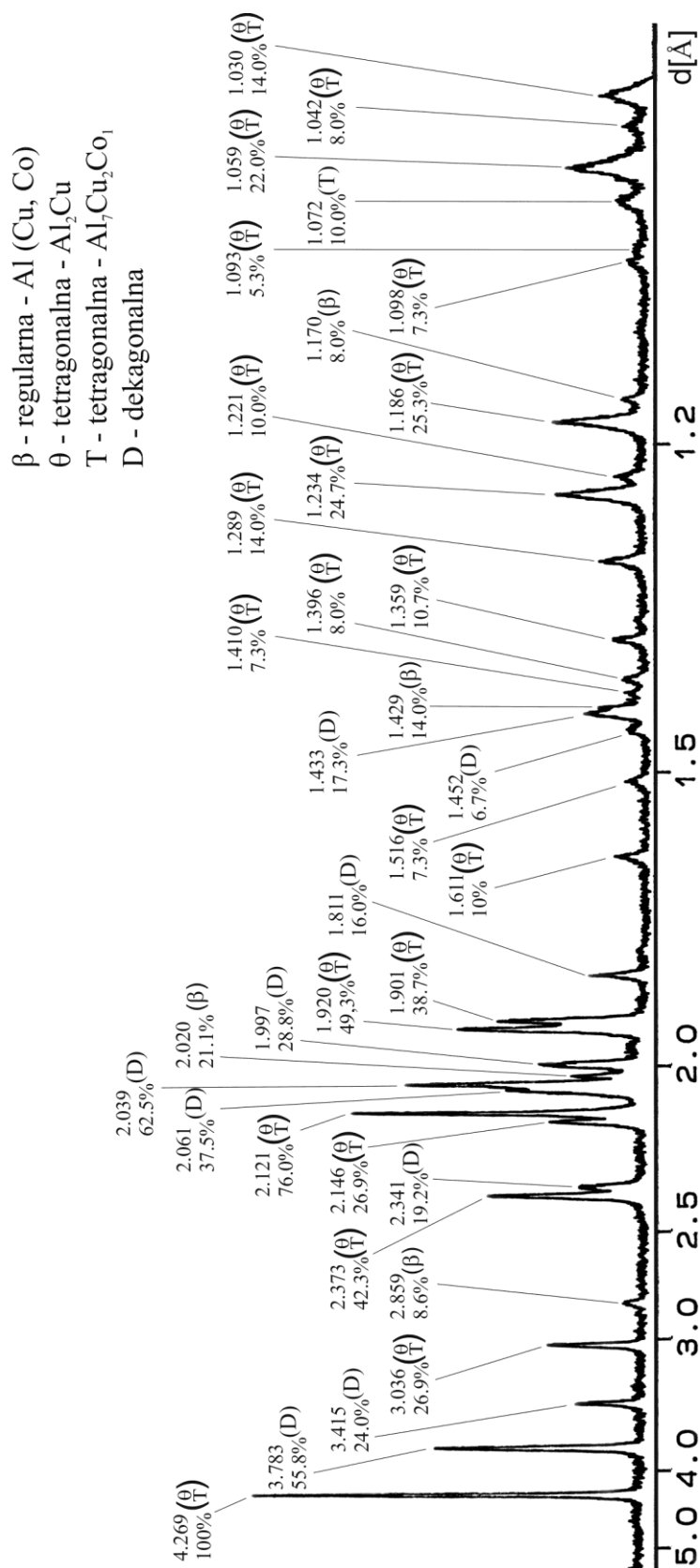


Rys. 32. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32.9}\text{Co}_{2.1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 5 mm/min. (promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ )





Rys. 33. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32.9}\text{Co}_{2.1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ )



Rys. 34. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu  $\text{Al}_{73.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (promieniowanie  $\text{CoK}\alpha_1$ )

Tab. 8. Zestawienie faz zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopów Al-Cu-Co

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Metoda otrzymywania	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Zidentyfikowane fazy
1	Al <sub>65</sub> Cu <sub>26</sub> Co <sub>9</sub>	Bridgmana	0,5	β, T, D
2	Al <sub>65</sub> Cu <sub>33,7</sub> Co <sub>1,3</sub>			T, H, θ
3	Al <sub>71</sub> Cu <sub>17</sub> Co <sub>12</sub>			β, T, H, D
4	Al <sub>74</sub> Cu <sub>11</sub> Co <sub>15</sub>			T, H, D
5	Al <sub>65</sub> Cu <sub>32,9</sub> Co <sub>2,1</sub>		10	η <sub>2</sub> , θ, T
6			5	η <sub>2</sub> , H, θ, T, D
7			2	η <sub>2</sub> , H, θ, T, D
8	Al <sub>73,5</sub> Cu <sub>17,5</sub> Co <sub>9</sub>	mIFC	0,5	β, θ, T, D

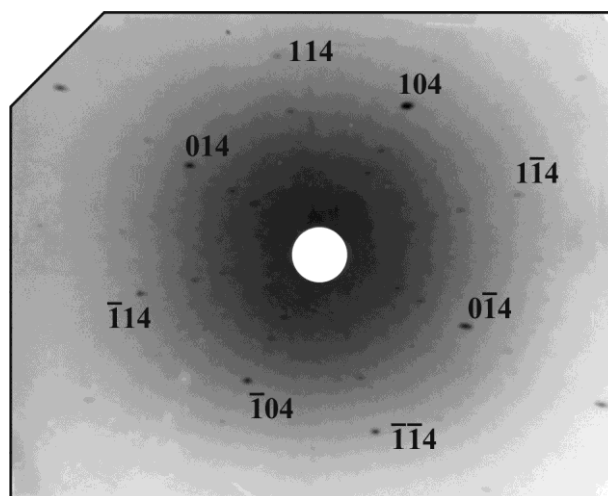
## 17. Monokrystaliczność osnowy i stabilność strukturalna

### 17.1. Metoda Lauego

Wszystkie stabilne kompozyty poddawano badaniu metodą Lauego. Celem badań było określenie monokrystaliczności w skali makroskopowej osnowy otrzymywanych kompozytów oraz określenie jej orientacji krystalicznej. Wiązka promieniowania rentgenowskiego miała 1,5 mm średnicy i pokrywała obszar próbki, w którym występowała nie tylko faza osnowy. Wykorzystano promieniowanie ciągłe lampy z anodą Co. Ponieważ osnowa jest fazą dominującą, otrzymane lauegramy o wyraźnych plamkach dyfrakcyjnych, cechowały się symetrią faz, określonych w dalszych badaniach właśnie jako osnowa otrzymanych kompozytów (patrz: Rozdział 20).

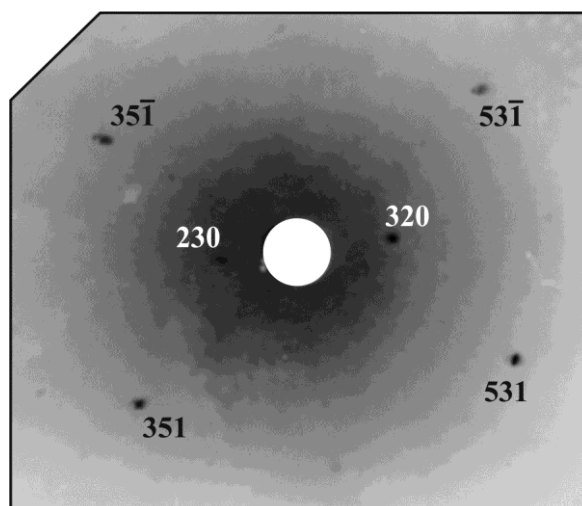
Dominującą fazą w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe była faza  $\beta$  o symetrii układu regularnego i symbolu grupy przestrzennej  $Pm\bar{3}m$ . Przykładowe lauegramy, otrzymane w geometrii na odbicie, dla kompozytów na bazie stopu  $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$  przedstawiono na Rys. 35 i Rys. 36.

Lauegram przedstawiony na Rys. 35 otrzymano przy zorientowaniu kierunku  $[001]$  monokrystalicznej osnowy równolegle do pierwotnej wiązki rentgenowskiej. Symetria rozkładu refleksów na tym lauegramie odpowiada 4-krotnej symetrii struktury regularnej. Założono, że refleksy pochodzą od fazy  $\beta$  w orientacji jej kierunku  $[001]$  równolegle do pierwotnej wiązki rentgenowskiej i na tej podstawie dokonano wskaźnikowania refleksów.



Rys. 35. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu  $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ , kierunek  $[001]$  osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej

Lauegram przedstawiony na Rys. 36 otrzymano w geometrii na odbicie, przy zorientowaniu kierunku [110] monokrystalicznej osnowy równolegle do pierwotnej wiązki rentgenowskiej. Lauegram ten otrzymano poprzez obrót próbki o  $90^\circ$  w stosunku do orientacji reprezentowanej przez lauegram z Rys. 35. Widoczny na nim rozkład plamek dyfrakcyjnych jest charakterystyczny dla symetrii osi 2-krotnej, co odpowiada symetrii fazy regularnej  $\beta$ .

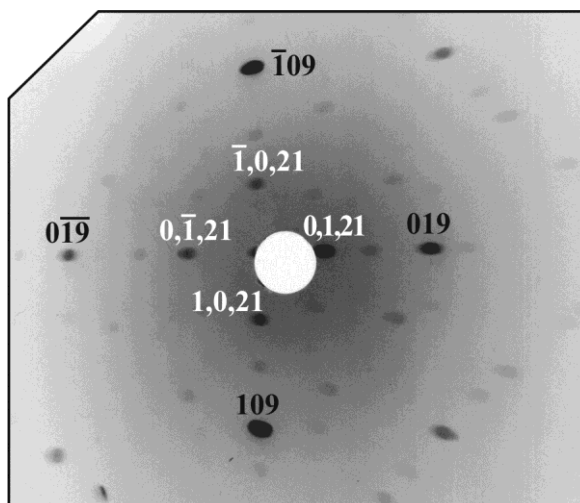


Rys. 36. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ , kierunek [110] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej

Wskaźnikowanie refleksów lauegramów, przedstawionych na Rys. 35 i Rys. 36, wykonano przy wykorzystaniu parametrów stałej sieciowej fazy  $\beta$   $a_0 = 2,908 \text{ \AA}$  [78]. Potwierdziło ono poprawność założenia, że obrazy dyfrakcyjne Laue pochodzą od fazy  $\beta$  (patrz też – Rozdział 16).

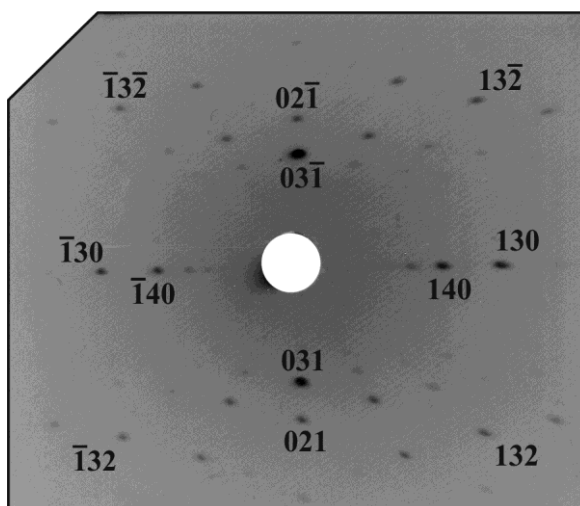
Dominującą fazą w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Co była faza  $T$  o symetrii układu tetragonalnego i symbolu grupy przestrzennej  $P4/mnc$ . Przykładowe lauegramy, otrzymane dla kompozytów na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  przedstawiono na Rys. 37 i Rys. 38.

Lauegram przedstawiony na Rys. 37 otrzymano w geometrii na odbicie, przy zorientowaniu kierunku [001] monokrystalicznej osnowy równolegle do pierwotnej wiązki rentgenowskiej. Symetria rozkładu refleksów na tym lauegramie odpowiada 4-krotnej symetrii struktury tetragonalnej. Kierunek [001] był ułożony równoległe do osi włókien zbrojenia (Rys. 44).



Rys. 37. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , kierunek [001] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej

Lauegram przedstawiony na Rys. 38 otrzymano w geometrii na odbicie, przy zorientowaniu kierunku [010] monokrystalicznej osnowy równoległe do pierwotnej wiązki rentgenowskiej. Lauegram ten otrzymano poprzez obrót próbki o  $90^\circ$  w stosunku do orientacji reprezentowanej przez lauegram z Rys. 37. Potwierdza on tetragonalność struktury osnowy, gdyż wykazuje symetrię osi 2-krotnej. Podobną symetrię wykazywał lauegram o zorientowaniu kierunku [100] monokrystalicznej osnowy równoległe do pierwotnej wiązki rentgenowskiej.



Rys. 38. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , kierunek [010] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej

Wskaźnikowanie refleksów lauegramów, przedstawionych na Rys. 37 i Rys. 38, wykonano przy wykorzystaniu parametrów stałej sieciowej fazy  $T$   $a_0 = b_0 = 6,304 \text{ \AA}$  i  $c_0 = 14,756 \text{ \AA}$

[64]. Potwierdziło ono poprawność założenia, że obrazy dyfrakcyjne Laue pochodzą od fazy  $T$  (patrz też: Rozdział 16).

## 17.2. Stabilność

Ocena stabilności strukturalnej kompozytów polegała na określeniu, czy próbka o danym składzie i parametrach technologicznych otrzymywania, ulega destrukcji poprzez rozpad na drobne fragmenty. Szerszym badaniom poddano jedynie stabilne kompozyty.

W Tabeli 9 przedstawiono zestawienie stabilności otrzymywanych kompozytów stopów Al-Cu-Fe oraz monokrystaliczności osnowy, a także występowania fazy kwazikrystalicznej w zależności od składu chemicznego i prędkości otrzymywania.

Z analizy danych (Tab. 9) wynika, że stabilne kompozyty CQ otrzymuje się dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  przy wszystkich wybranych prędkościach wyciągania oraz dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  przy prędkości wyciągania 0,05 mm/min.

Stabilne kompozyty o składzie chemicznym stopu wyjściowego  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  posiadają monokrystaliczną osnowę dla prędkości wyciągania 0,01 mm/min., 0,02 mm/min., 0,05 mm/min., 0,07 mm/min. i 0,1 mm/min.

Tab. 9. Zestawienie zależności rodzaju osnowy, stabilności i występowania faz kwazikrystalicznych od parametrów otrzymywania i wyjściowego składu chemicznego dla kompozytów Al-Cu-Fe

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Metoda otrzymywania	Stabilność	Fazy QC	Osnowa		
1	Al <sub>61</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>12</sub>	0,01	Bridgmana	Stabilne	Tak	mono-krystaliczna		
2		0,02						
3		0,05						
4		0,07						
5		0,1						
6		0,5						
7	Al <sub>60</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>14</sub>	0,05		Niestabilne			poli-krystaliczna	
8		0,5					—	
9	Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	0,1						—
10	Al <sub>58</sub> Cu <sub>37</sub> Fe <sub>5</sub>	0,5						—
11	Al <sub>62</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>	0,05		Stabilne			poli-krystaliczna	
12		0,1		Niestabilne			—	

W Tabeli 10 przedstawiono zestawienie stabilności otrzymywanych stopów Al-Cu-Co oraz monokrystaliczność osnowy, a także występowania fazy kwazikrystalicznej w zależności od składu chemicznego i prędkości oraz metody otrzymywania.

Z analizy danych (Tab. 10) wynika, że stabilne kompozyty CQ otrzymuje się metodą Bridgmana dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  przy prędkościach wyciągania 2 mm/min. i 5 mm/min. Stabilne kompozyty uzyskuje się również stosując metodę mIFC dla składu chemicznego  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ .

W kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Co, otrzymanych metodą Bridgmana nie uzyskano monokrystalicznej osnowy, nie wszystkie również zawierały fazę kwazikrystaliczną. Monokrystaliczną osnowę uzyskano jedynie dla kompozytów otrzymanych metodą mIFC.

Tab. 10. Zestawienie zależności rodzaju osnowy, stabilności i występowania faz kwazikrystalicznych od parametrów otrzymywania i wyjściowego składu chemicznego dla kompozytów Al-Cu-Co

L.p.	Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Metoda otrzymywania	Stabilność	Fazy QC	Osnowa
1	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{26}\text{Co}_9$	0,5	Bridgmana	Niestabilne	Tak	–
2	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{33,7}\text{Co}_{1,3}$			Stabilne	Nie	poli-krystaliczna
3	$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{12}$			Niestabilne	Tak	–
4	$\text{Al}_{74}\text{Cu}_{11}\text{Co}_{15}$			Niestabilne	Tak	
5	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$	10		Stabilne	Nie	poli-krystaliczna
6		5		Stabilne	Tak	
7		2		Stabilne	Tak	
8	$\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$	0,5	mIFC	Stabilne	Tak	mono-krystaliczna

Dążąc do realizacji założonych celów pracy, do dalszych szerszych badań przeznaczono tylko kompozyty zawierające fazy kwazikrystaliczne i mono- lub polikrystaliczną osnowę.



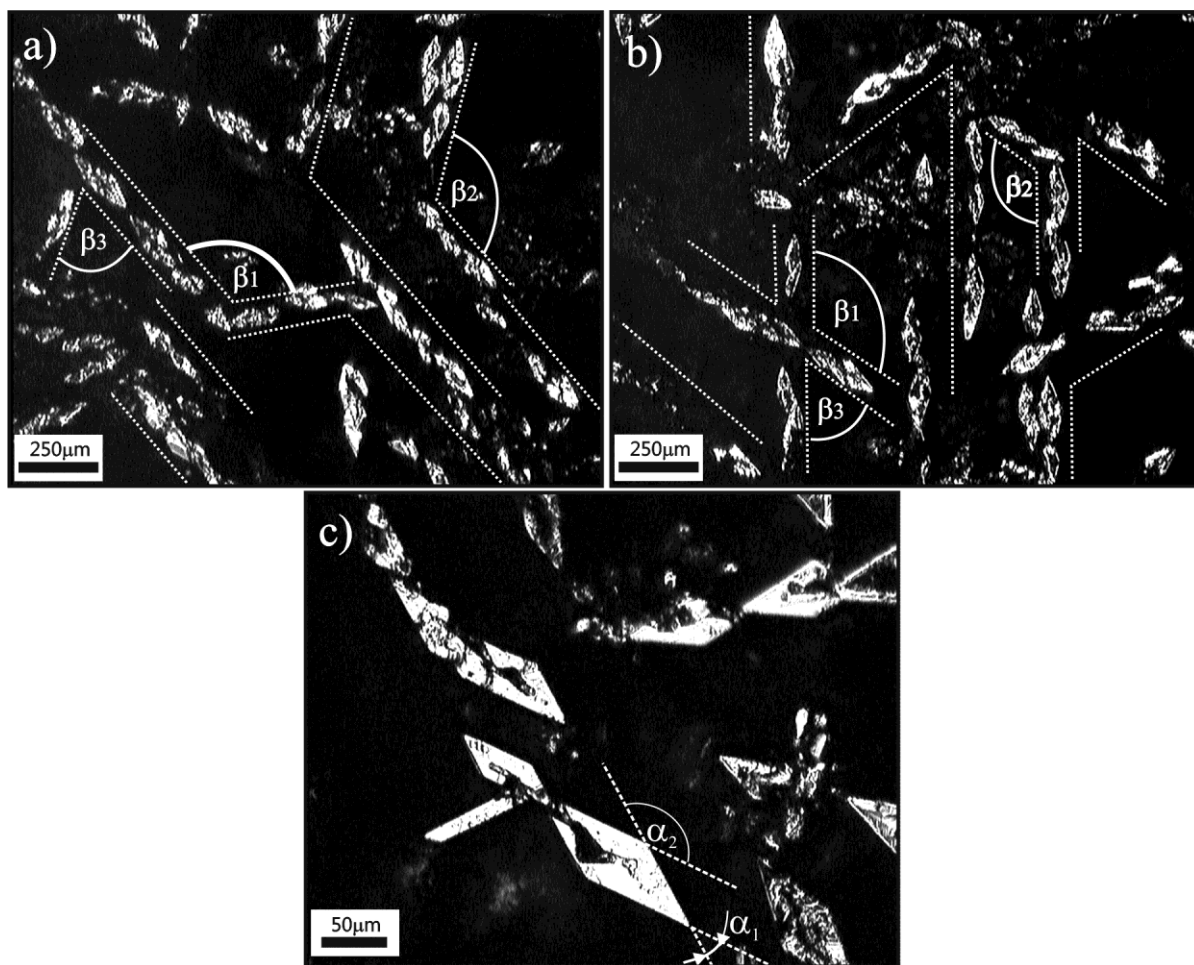
## 18. Mikroskopia świetlna

Obserwacje metalograficzne prowadzono przy użyciu mikroskopu Nikon Alphaphot 2 wyposażonego w kamerę cyfrową Panasonic GP-KR222. Stosowano obiektywy o powiększeniu 4x, 10x, 20x i 40x. Maksymalne powiększenie, możliwe do uzyskania z włączoną przystawką wynosiło 160x. Ich celem było poznanie otrzymanej struktury wlewków, wstępne określenie ilości faz składowych oraz uwidocznienie ewentualnych defektów, powstałych podczas procesu otrzymywania stopów.

### 18.1. Stop Al-Cu-Fe

Rys. 39 przedstawia przykładowe mikrofotografie zglądu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku krzepnięcia kompozytów o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymywanych z prędkością 0,07 mm/min. Zaobserwowano regularną strukturę zbrojenia, uwidocznionego na mikrofotografiach jako jasne obszary (Rys. 39), które w przekroju przyjmowało kształt rombów. Osnowa kompozytów widoczna jest jako obszary ciemne. Włókna zbrojenia łączyły się ze sobą tworząc charakterystyczne łańcuszki, w kierunkach ułożonych względem siebie pod pewnymi kątami  $\beta$  (Rys. 39a i Rys. 39b). Wartości, odpowiadające zaznaczonym na Rys. 39a i Rys. 39b kątom, przedstawione są w Tabeli 11.

Wyznaczone kąty, oznaczone jako  $\beta$ , wahają się w granicach kilku stopni w pobliżu wartości  $60^\circ$  lub  $120^\circ$ . Wartość tę można otrzymać przez podział pełnego kąta, odpowiednio na 6 lub 3. Podział ten odpowiada symetrii 6-krotnej lub 3-krotnej. Symetria 6-krotna może odpowiadać kryształom, natomiast symetria 3-krotna – zarówno kryształom jak i kwazikryształom.



Rys. 39. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. wraz z zaznaczonymi kątami pomiędzy łańcuskami zbrojenia (a)(b) i kątami rombów poprzecznego przekroju włókna (c)

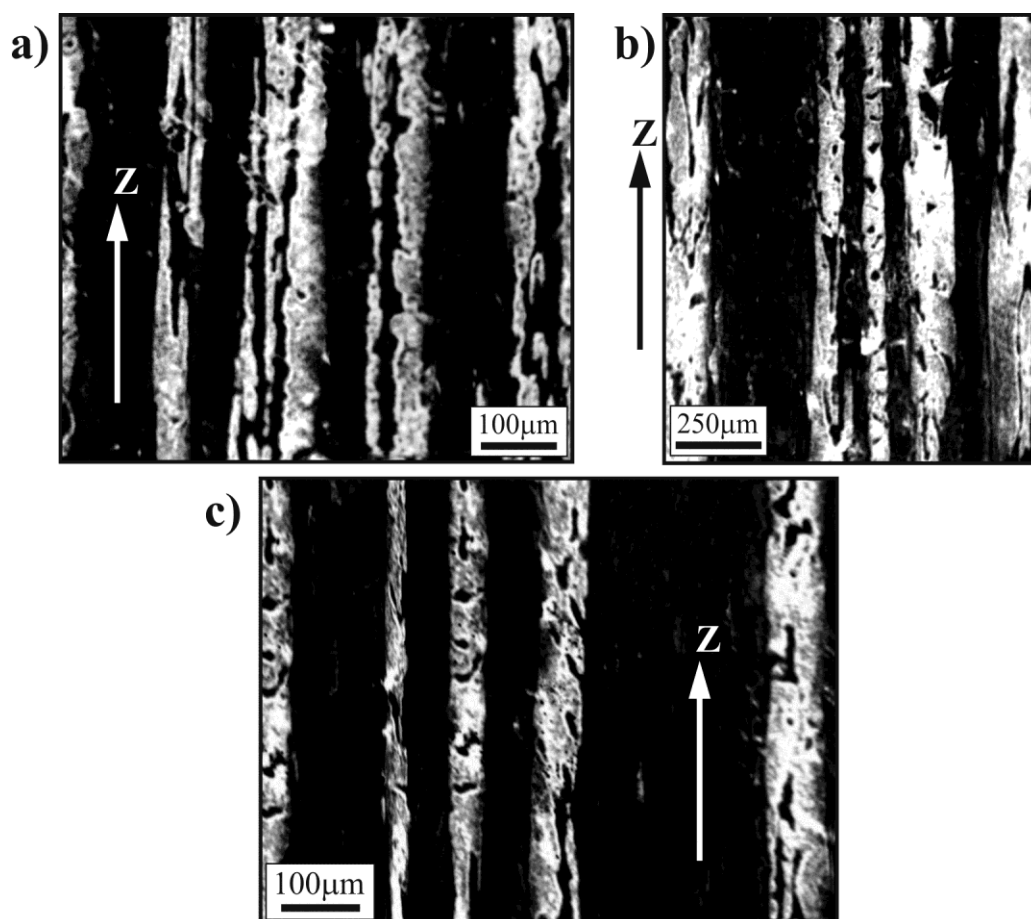
Tab. 11. Wartości kątów zaznaczonych na Rys. 39

Rys.	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
a)	$119^\circ \pm 2^\circ$	$123^\circ \pm 2^\circ$	$60^\circ \pm 3^\circ$	—	—
b)	$123^\circ \pm 3^\circ$	$118^\circ \pm 3^\circ$	$61^\circ \pm 2^\circ$	—	—
c)	—	—	—	$36^\circ \pm 1^\circ$	$144^\circ \pm 1^\circ$

Romby, będące przekrojem włókien zbrojenia określone były kątami  $\alpha_1$  oraz  $\alpha_2$  (Rys. 39c), które przyjmowały wartości odpowiednio  $36^\circ \pm 1^\circ$  i  $144^\circ \pm 1^\circ$ . Wartości tych kątów sugerują kwazikrystaliczny charakter struktury fazy zbrojącej [79].

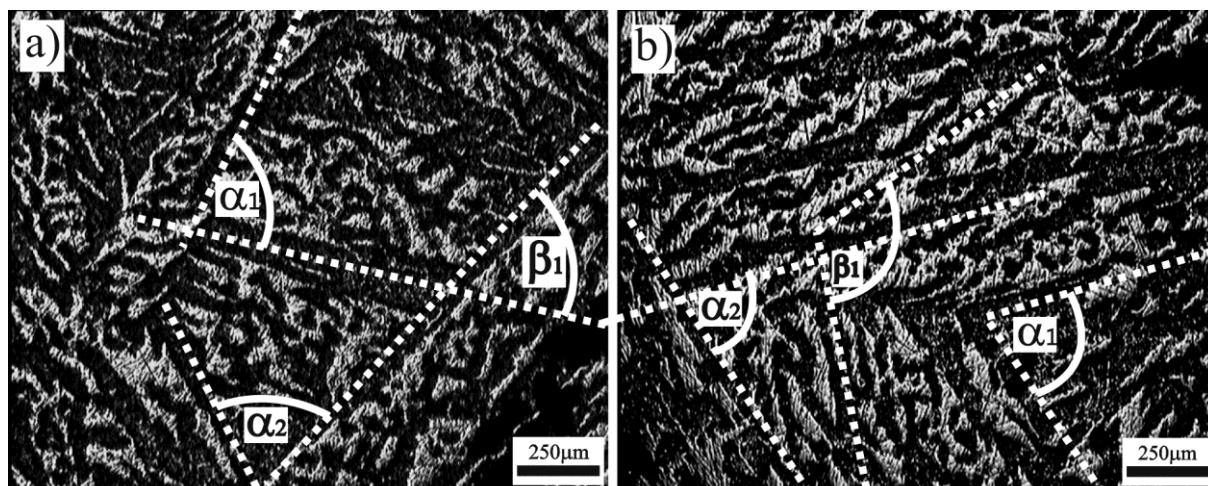
Na Rys. 40 przedstawiono przykładowe mikrofotografie zglądu w płaszczyźnie równoległej do kierunku krzepnięcia (Z) kompozytu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego z różnymi prędkościami. Zbrojenie kompozytów otrzymanych z prędkością 0,05 mm/min (Rys. 40a) posiada liczne nieciągłości i jest niejednorodne, co objawia się na fotografii jako ciemne

obszary wewnątrz jasnych włókien. Po obniżeniu prędkości otrzymywania do 0,02 mm/min. zmniejszają się nieciągłości włókien (Rys. 40b). Dalsze obniżenie prędkości otrzymywania do 0,01 mm/min. pozwala uzyskać większą jednorodność włókien, uwidocznioną na Rys. 40c jako jasne obszary, w których występuje niewielka ilość ciemniejszych plamek.



**Rys. 40.** Mikrofotografie zglądów równoległych do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (a), 0,02 mm/min. (b) oraz 0,01 mm/min. (c)

Rys. 41 przedstawia przykładowe mikrofotografie zglądu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku krzepnięcia kompozytu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego z prędkością 0,5 mm/min. Zaobserwowano strukturę zbrojenia, uwidocznionego na fotografiach jako jasne, nieregularne obszary, oraz strukturę osnowy – obszary ciemne. Zauważono również rzadko występujące pory, widoczne na fotografiach jako niewielkie czarne obszary. Rozmieszczenie zbrojenia wykazuje pewną regularność, polegającą na występowaniu „tuneli” osnowy (brak zbrojenia), ułożonych pod ściśle określonymi kątami. Przykładowe tunele tego typu zaznaczono na Rys. 41 liniami kreskowymi. Kąty ułożenia tuneli oznaczono jako  $\alpha$  i  $\beta$ . Ich wartości przedstawione są w Tabeli 12.



Rys. 41. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. wraz z zaznaczonymi kątami pomiędzy „tunelami” braku zbrojenia

Tab. 12. Wartości kątów zaznaczonych na Rys. 41

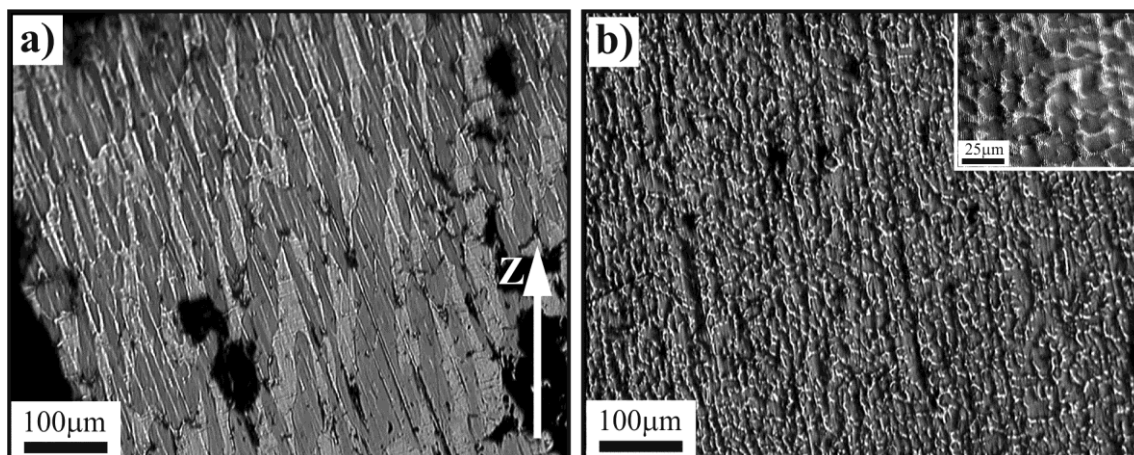
Rys.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$
a)	$72^\circ \pm 2^\circ$	$70^\circ \pm 2^\circ$	$60^\circ \pm 2^\circ$
b)	$73^\circ \pm 3^\circ$	$72^\circ \pm 3^\circ$	$123^\circ \pm 3^\circ$

Wyznaczone kąty reprezentują dwie grupy symetrii. Kąty oznaczone jako  $\alpha$  wahają się w granicach kilku stopni w pobliżu wartości  $72^\circ$ . Wartość tę można otrzymać przez podział pełnego kąta ( $360^\circ$ ) na 5. Podział ten odpowiada 5-krotnej symetrii, charakterystycznej dla kwazikryształów i nie występującej w kryształach. Kąty oznaczone jako  $\beta$  wahają się w granicach kilku stopni w pobliżu wartości  $60^\circ$  lub  $120^\circ$ . Wartość tę można otrzymać przez podział pełnego kąta, odpowiednio na 6 lub 3. Podział ten odpowiada symetrii 6-krotnej lub 3-krotnej. Symetria 6-krotna może odpowiadać kryształom, natomiast symetria 3-krotna – zarówno kryształom jak i kwazikryształom. Analiza całej powierzchni zglądów pozwoliła ustalić, że najczęściej występowały kąty  $60^\circ$  oraz  $120^\circ$ .

## 18.2. Stop Al-Cu-Co

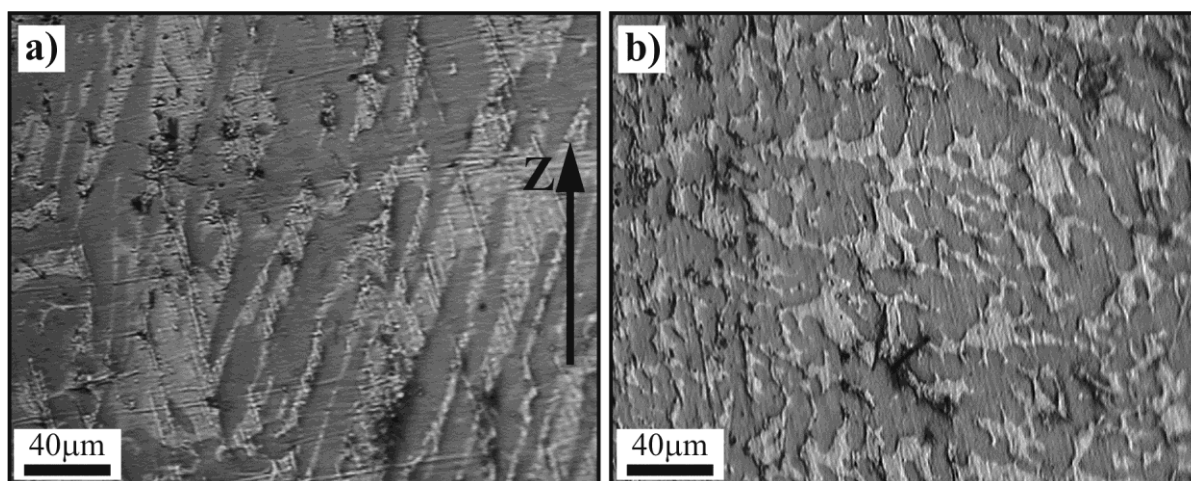
Rys. 42 przedstawia przykładowe mikrofotografie zglądów kompozytu stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 10 mm/min. Obserwacja zglądu równoległego do kierunku krzepnięcia (Rys. 42a) ujawnia występowanie włókien zbrojenia, widocznych jako ciemniejsze obszary. Włókna te są włóknami nieciągłymi, ułożonymi w kierunku

nieznacznie odchylnym od kierunku krzepnięcia Z. Ich przekrój poprzeczny (Rys. 42b) ma kształt nieregularny, zaoblony (Rys. 42). W całej objętości kompozytu można zaobserwować występowanie porów, widocznych na mikrofotografiach jako czarne obszary.



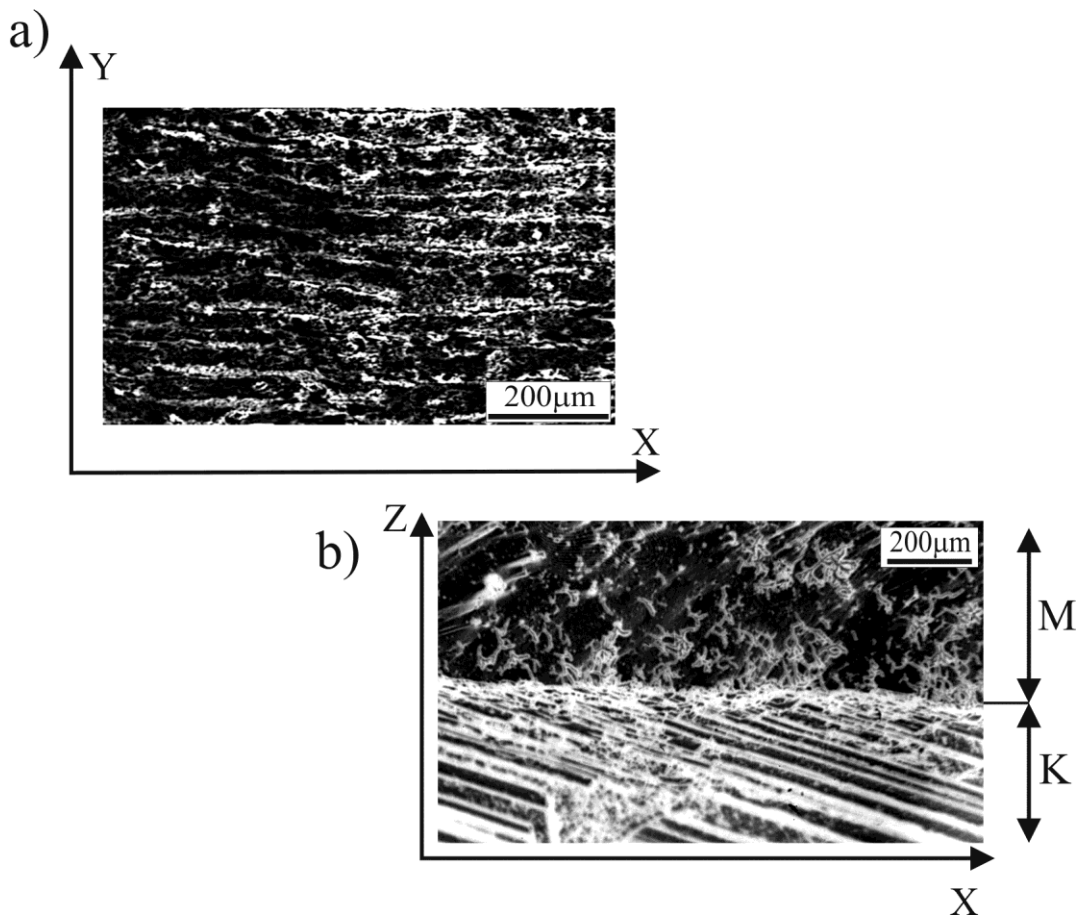
Rys. 42. Mikrofotografie zglądu równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32.9}\text{Co}_{2.1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 10 mm/min.

Rys. 43 przedstawia przykładowe mikrofotografie zglądów kompozytu stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{33.7}\text{Co}_{1.3}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. Obserwacja powierzchni zglądu równoległego do kierunku krzepnięcia (Rys. 43a) ujawnia występowanie włókien zbrojenia widocznych jako ciemniejsze obszary. Włókna te są pochylone pod pewnym kątem w stosunku do kierunku krzepnięcia Z i mają charakter nieregularny. Przekrój poprzeczny włókien ma również kształt nieregularny, zaoblony, a włókna często są połączone ze sobą w grupy (Rys. 43b).



Rys. 43. Mikrofotografie zglądu równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{33.7}\text{Co}_{1.3}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min.

Dla kompozytów otrzymanych metodą mIFC (patrz: Tab. 6), obserwacje mikroskopowe ujawniły, iż wlewki otrzymane przy zastosowaniu tej metody składały się z trzech warstw, z których środkowa była warstwą kompozytową (Rys. 26, Rys. 27). Na Rys. 44 przedstawiono przykładowe mikrofotografie zglądów kompozytów otrzymanych metodą mIFC. Zaobserwowano występowanie włóknistego zbrojenia, widocznego na Rys. 44a jako jaśniejsze obszary. Włókna te są równoległe względem siebie oraz w płaszczyźnie XY równoległe względem kierunku krzepnięcia. W płaszczyźnie XZ włókna nachylone są pod pewnym kątem do kierunku krzepnięcia X. Wiąże się to z nachyleniem frontu krzepnięcia (kąt  $\alpha$ , Rys. 20) [77]. Na Rys. 44b przedstawiono dodatkowo granicę pomiędzy warstwą kompozytową (warstwa K) i monokwazikrystaliczną (warstwa M), powstającą podczas krzepnięcia trójwarstwowego wlewka.



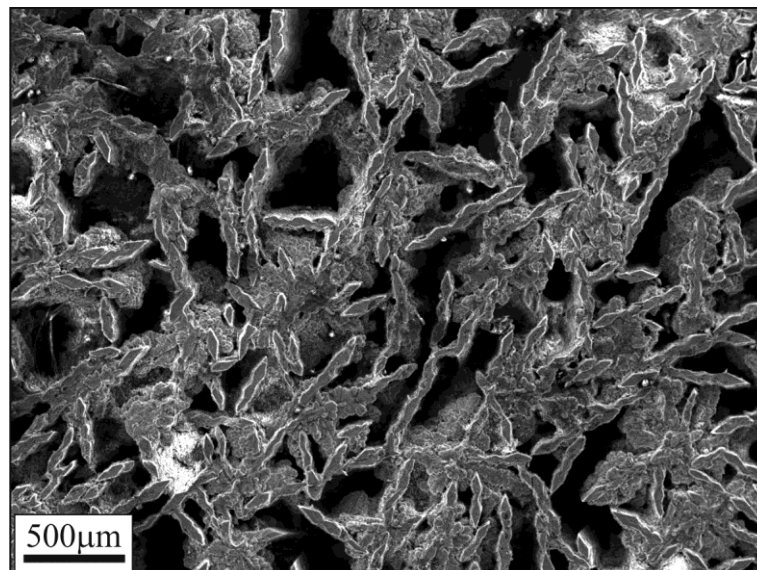
**Rys. 44.** Mikrofotografia zglądu wykonanego w płaszczyźnie XY (Rys. 26) kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC (a) i granicy między warstwą kompozytową K, a monokwazikrystaliczną M wlewka (b)

## 19. Elektronowa mikroskopia skaningowa

Do badań metalograficznych z zastosowaniem techniki SEM wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy JSM-6480 firmy JEOL. Napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV. Analizie poddawano obrazy uzyskane przy wykorzystaniu techniki elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Obrazy SE dzięki dużej rozdzielczości i głębi ostrości, pozwalały precyzyjnie opisać mikrostrukturę, a w szczególności topografię próbek. Obrazy BSE pomagały w ustalaniu składu chemicznego poszczególnych faz oraz ich rozmieszczenia.

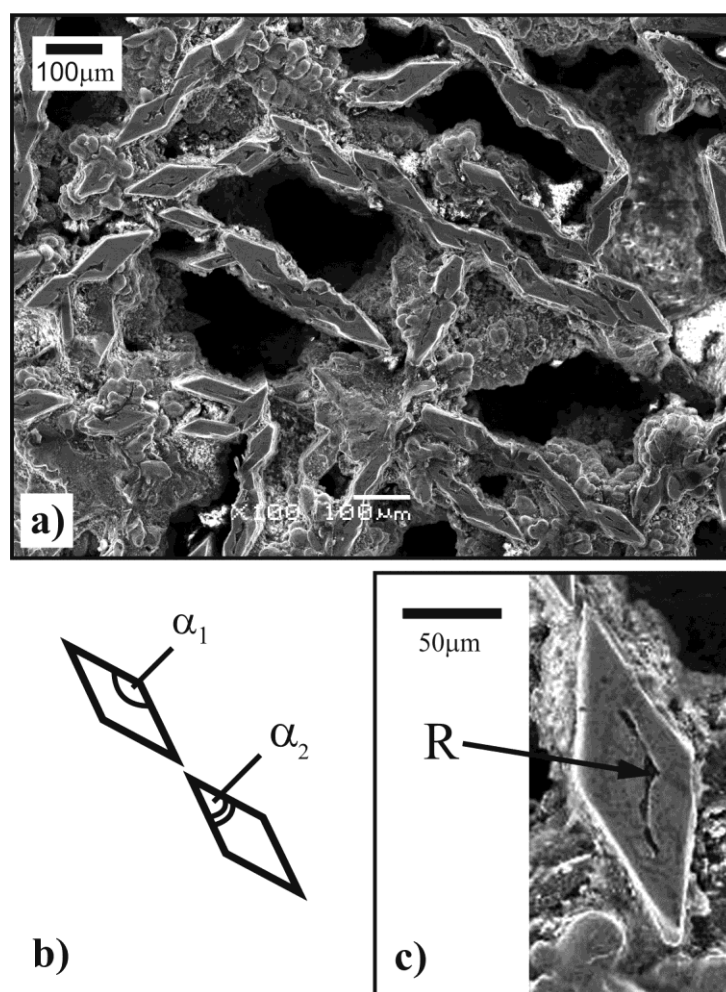
### 19.1. Stop Al-Cu-Fe

Rys. 45 przedstawia mikrofotografię zglądu górnej części wlewka kompozytu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. Uwidocznione są zarysy przekroju włókien o kształcie rombów, łączących się w łańcuszki. Wokół nich znajduje się osnowa zawierająca dużą ilość porów, widocznych jako ciemne obszary.



Rys. 45. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE)

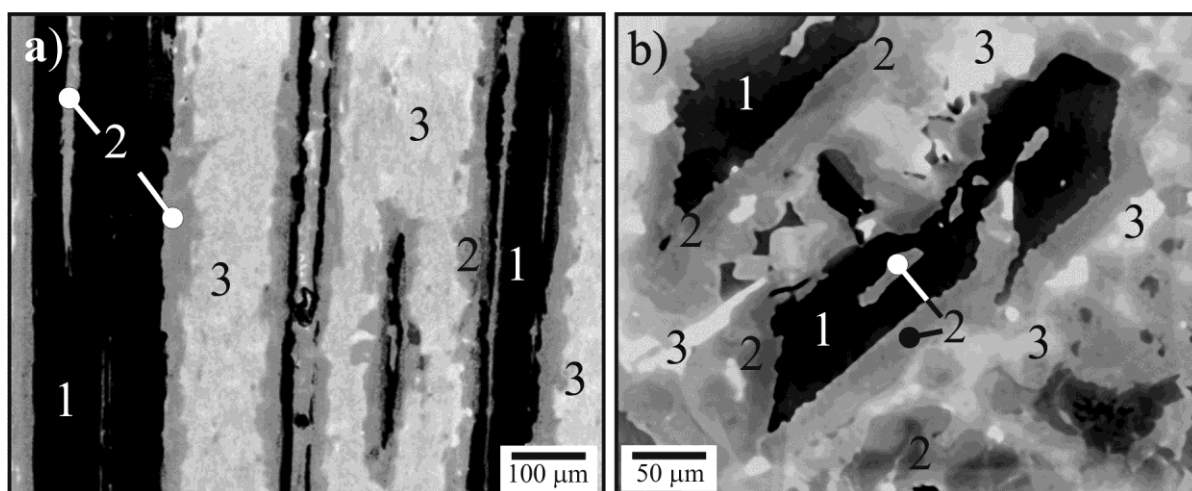
Przy większym powiększeniu (Rys. 46a) istnieje możliwość określenia kątów pomiędzy kierunkami, które wyznaczały utworzone łańcuszki zbrojenia. Kąty te wahały się w granicach  $\pm 3^\circ$  w pobliżu wartości  $60^\circ$  lub  $120^\circ$ . Większość rombów przekroju poprzecznego włókien posiada takie same kąty, oznaczone jako  $\alpha_1$  oraz  $\alpha_2$  (Rys. 46b). Ich wartości wynoszą odpowiednio  $36^\circ \pm 1^\circ$  i  $144^\circ \pm 1^\circ$ . Wewnątrz rombów obserwuje się również rdzenie R, które zaznaczono na Rys. 46c strzałką [79].



**Rys. 46.** Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (a), schemat ułożenia włókien zbrojenia wraz z kątami rombów (b) i powiększona mikrofotografia pojedynczego włókna (c) (technika SE)

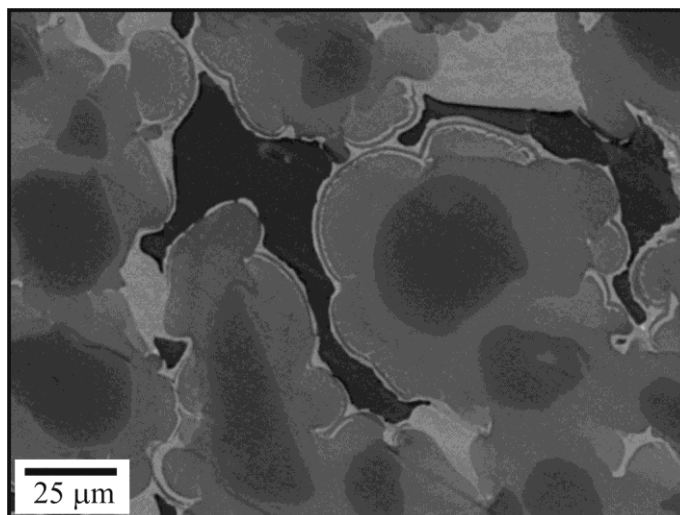


Rys. 47 przedstawia przykładowe mikrofotografie kompozytów  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanych z prędkością 0,07 mm/min. wykonane techniką BSE. Mikrofotografie wykonane dla zglądów równoległych do kierunku krzepnięcia pozwoliły określić ciągły charakter włókien (Rys. 47a), a zglądów prostopadłych potwierdziły rombowy kształt ich przekroju poprzecznego (Rys. 47b). Określono wstępnie trzy fazy składowe, widoczne jako odrębne odcienie szarości, oraz rozmieszczenie tych faz w strukturze kompozytów. Główna faza zbrojąca widoczna jest na mikrofotografiach jako ciemne obszary (1). Ich rdzeń oraz otoczka widoczna jest jako jaśniejsze obszary (2), a osnowę tworzy dominująca w kompozytach faza, przyjmująca na mikrofotografiach obszary posiadające najjaśniejszy odcień (3).



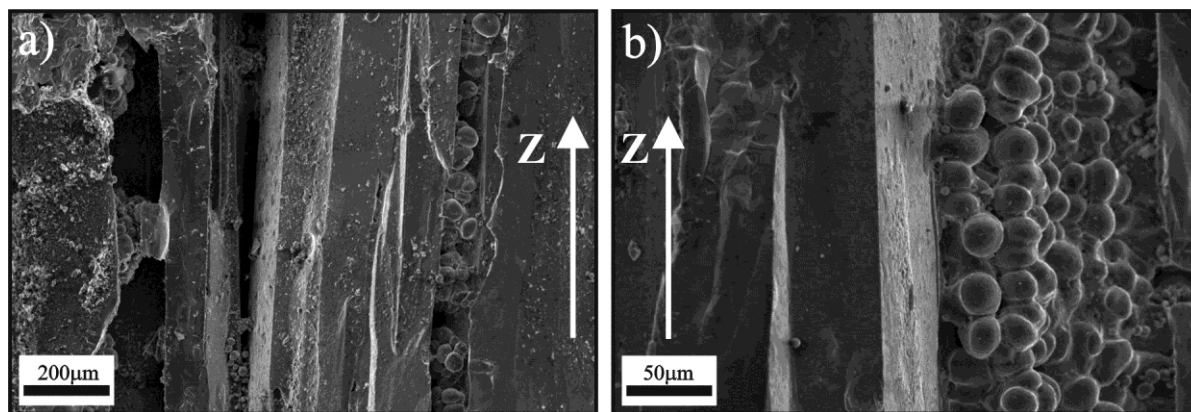
**Rys. 47.** Mikrofotografia zglądów równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia kompozytu o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (technika BSE)

Rys. 48 przedstawia przykładową mikrofotografię zglądu poprzecznego kompozytu  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$  otrzymanego z prędkością 0,5 mm/min., wykonaną w technice BSE. Wyodrębnić można cztery odcienie szarości, reprezentujące cztery odrębne fazy składowe kompozytu. Czarne obszary stanowią mogą osnowę kompozytu, wypełniającą przestrzeń między dużymi, wielofazowymi obszarami zbrojenia, które łączy się z osnową poprzez fazę uwidocznioną w postaci jasnych obszarów na krawędziach zbrojenia. Zbrojenie tworzy faza widoczna jako szare owalne obszary, wewnątrz których występują ciemniejsze rdzenie.



**Rys. 48.** Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE)

W górnych obszarach wlewków kompozytów stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanych z prędkością 0,07 mm/min., występuje duża ilość obszarów porowatych i towarzyszących im różnych form wzrostowych. Obserwowano kolumnowe formy wielościenne, ze ścianami równoległymi do kierunku Z krzepnięcia kompozytów (Rys. 49). Wewnątrz porów uwidoczniło sferyczne formy wzrostowe, tworzące grona (Rys. 49b).

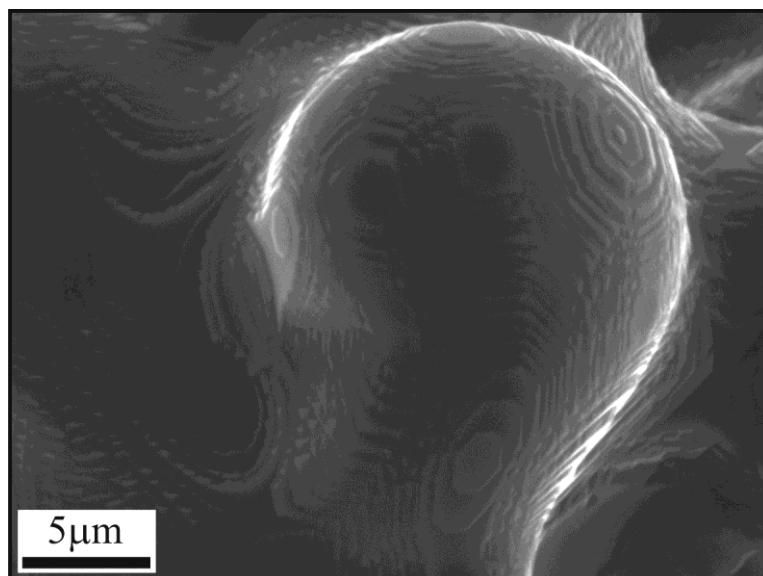


**Rys. 49.** Mikrofotografie struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (technika SE)

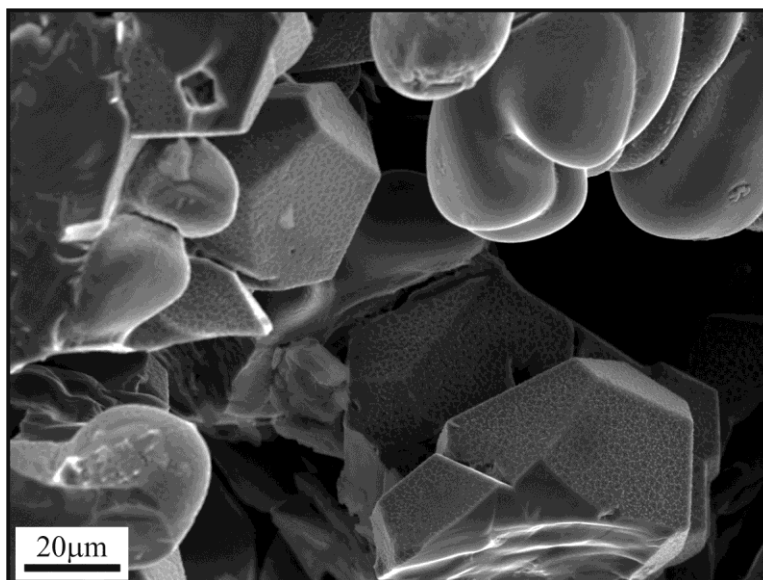
Na powierzchni sferycznych form, występujących w postaci skupisk pojedynczych kropeł, obserwowano charakterystyczne tarasowe stopnie (Rys. 50). Posiadały one prostokątne, sześciokątne lub ośmiokątne kształty. Przyporządkowano im symetrię w postaci osi symetrii, odpowiednio dwu- trój- i czterokrotnych.

W miejscach występowania sferycznych form wzrostowych obserwowano również formy wielościenne. Przykładowe mikrofotografie, obrazujące powyższe miejsca przedstawiono na Rys. 51. Jest to obszar porowaty kompozytu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego z prędkością

0,05 mm/min. Nie zaobserwowano żadnego charakterystycznego ułożenia rosnących wielościągów.

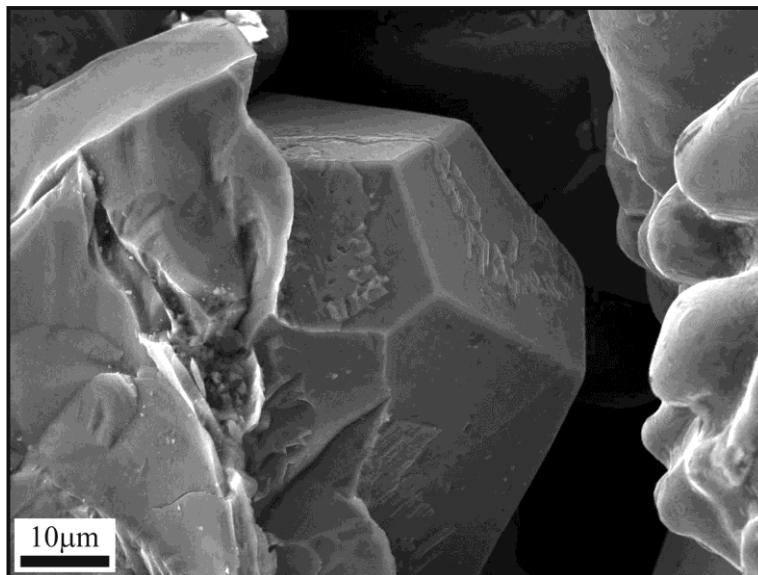


Rys. 50. Mikrofotografia struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE)



Rys. 51. Mikrofotografia struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE)

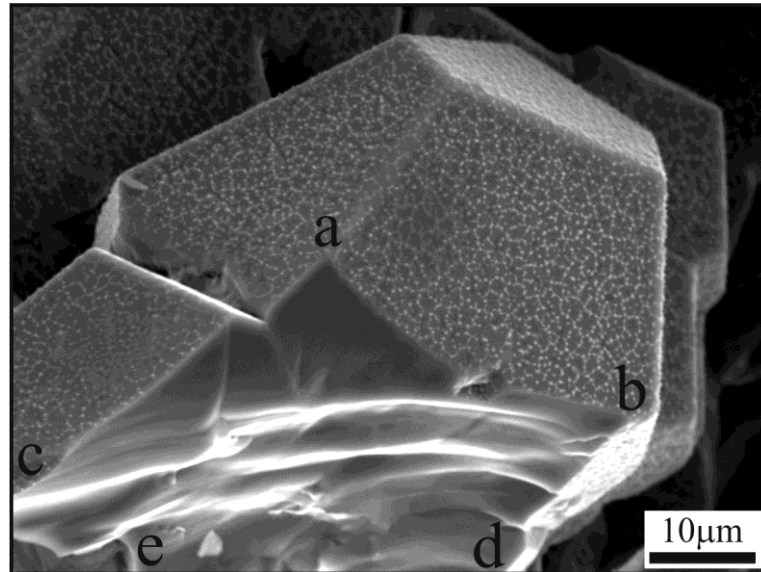
W części kompozytów z obszarami porowatymi, występowały charakterystyczne dla kwazikryształów formy dwunastościanów foremnych. Przykłady tego typu dodekaedrów przedstawiono na Rys. 52 i Rys. 53. Występują tu charakterystyczne dla kwazikryształów pięciokrotne osie symetrii, prostopadłe do każdej z pięciokątnych ścian bocznych.



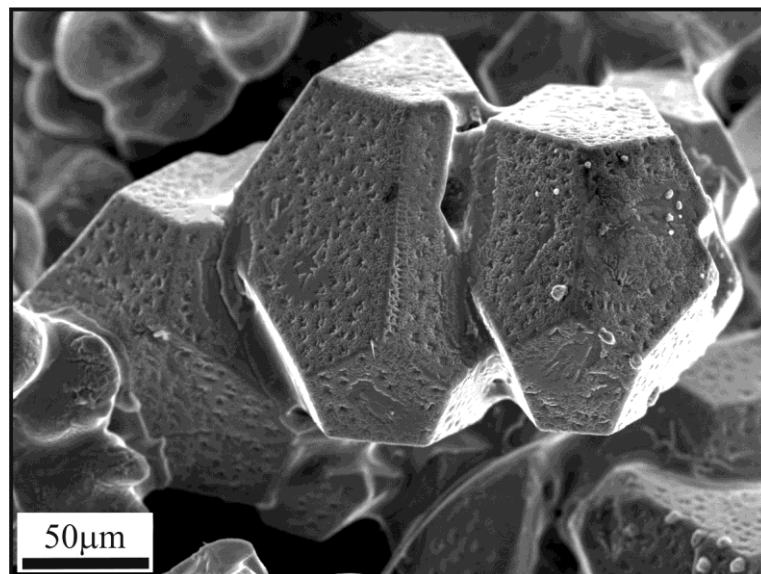
**Rys. 52.** Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,1 mm/min. (technika SE)

W zależności od składu chemicznego i parametrów wytopu występowały różne powierzchnie dodekaedrów. Obserwowano dodekaedry ze ścianami płaskimi, pokryte czasami niewielkimi elementami zakrzepłej cieczy resztkowej (Rys. 52) oraz dodekaedry z pewną fakturą, występującą na powierzchni (Rys. 53, Rys. 54). Na Rys. 53 zaobserwować można również powierzchnię pęknięcia dodekaedru (abcde). Morfologia powierzchni sugeruje kruchy, tarasowy charakter pęknięcia fazy kwazikrystalicznej.

Obserwowano także skupiska dodekaedrów, które w pewnych przypadkach nie miały w pełni wykształconych postaci foremnych (Rys. 54).



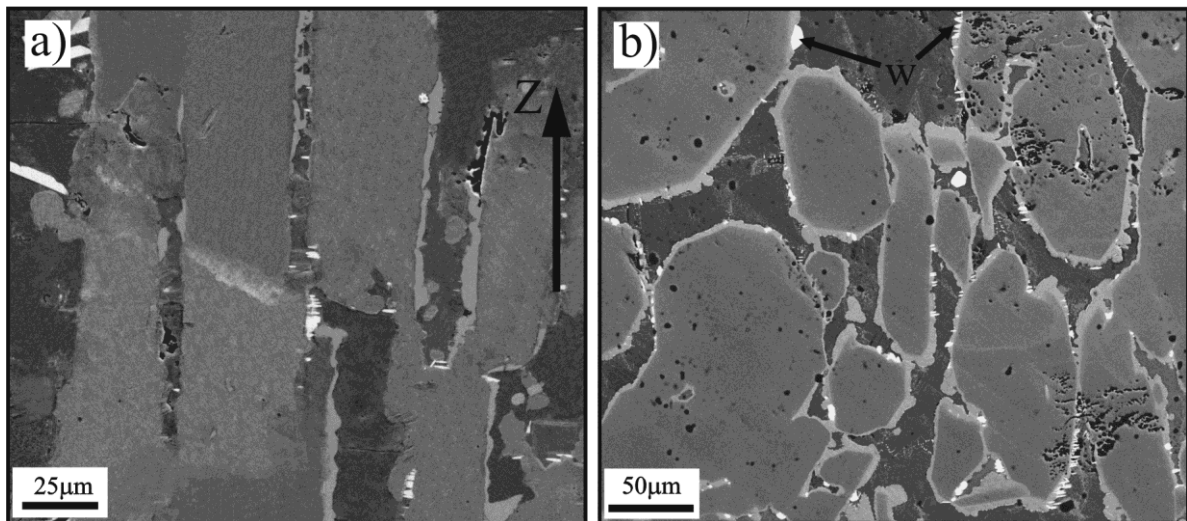
Rys. 53. Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. z widocznymi dekoracjami powierzchni ścian bocznych i powierzchnią pęknięcia (technika SE)



Rys. 54. Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,1 mm/min. z widocznymi dekoracjami powierzchni ścian bocznych (technika SE)

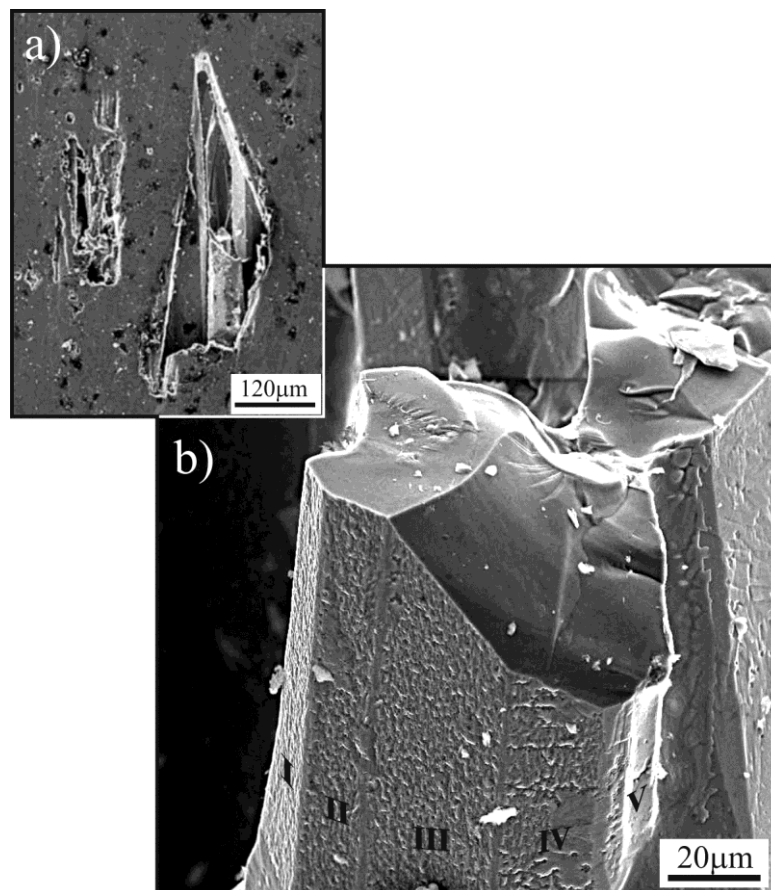
## 19.2. Stop Al-Cu-Co

Kompozyty otrzymywane metodą mIFC posiadały jednorodne zbrojenie w postaci włókien o nieregularnym przekroju poprzecznym. Na Rys. 55 przedstawiono przykładowe mikrofotografie zglądów kompozytu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , przygotowanych równolegle (Rys. 55a) oraz prostopadłe (Rys. 55b) do kierunku krzepnięcia Z. Na tle obszaru o ciemniejszym odcieniu, reprezentującego osnowę kompozytu, uwidoczniono jaśniejsze obszary odpowiadające włóknom, otoczone jasnymi obwódkami. Na obszarach osnowy kompozytu oraz na granicach pomiędzy zbrojeniem a osnową występowały niewielkie białe obszary (w). Przekroje poprzeczne włókien stanowiły w większości przypadków owale, niektóre jednak posiadały krawędzie prostoliniowe, co sugerowało wykształcone ściany boczne.



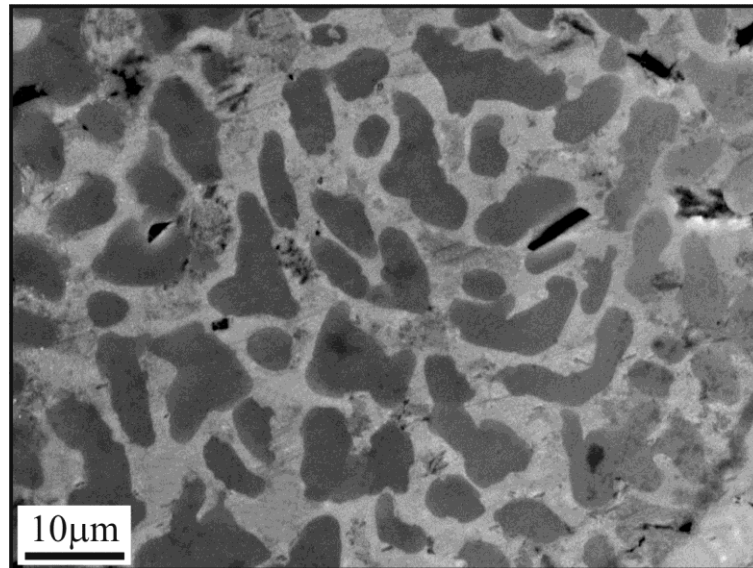
Rys. 55. Mikrofotografie przekroju równoległego (a) (płaszczyzna XY, Rys. 26) i prostopadłego (b) (płaszczyzna ZY, Rys. 26) do kierunku krzepnięcia, kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE)

Włókna zbrojenia, posiadające wykształcone ściany obserwowano w rzadko występujących porach. Przykładowe tego typu miejsce obrazuje mikrofotografia zglądu poprzecznego do kierunku krzepnięcia, którą przedstawiono na Rys. 56a. W tym przypadku brak fazy osnowy dookoła włókna zbrojenia uwidoczniał jego morfologię i umożliwił obliczenie ilości wykształconych ścian bocznych (Rys. 56b). Liczba ścian, które oznaczono kolejnymi cyframi wynosiła dziesięć, co odpowiada 10-krotnej osi symetrii, równoległej do osi włókna.



**Rys. 56.** Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia (a) i mikrofotografia morfologii włókna zbrojącego (b) kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika SE)

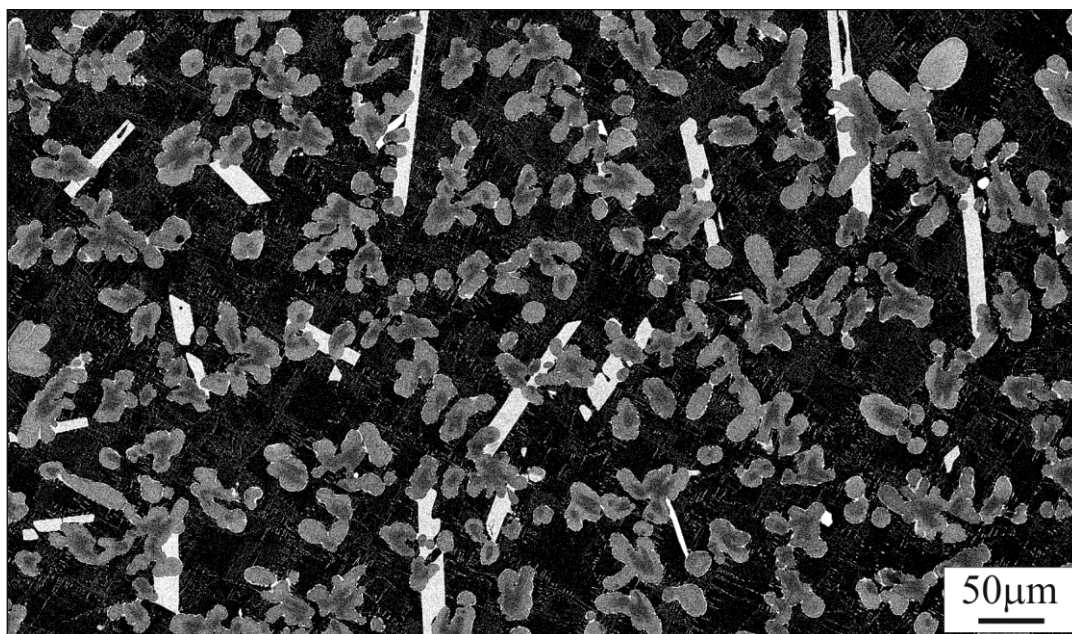
Wszystkie kompozyty otrzymywane metodą Bridgmana, w odróżnieniu od otrzymywanych metodą mIFC, posiadały nieregularne kształty przekrojów poprzecznych zbrojenia. Przykładem może być kompozyt o składzie  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{12}$ , otrzymywany z prędkością 0,5 mm/min. (Rys. 57). Widoczne ciemne obszary o owalnych kształtach reprezentują zbrojenie, osnowa jest natomiast widoczna jako obszar jasny. Uwidoczniono również obszary porowate, występujące na mikrofotografii jako czarne pola.



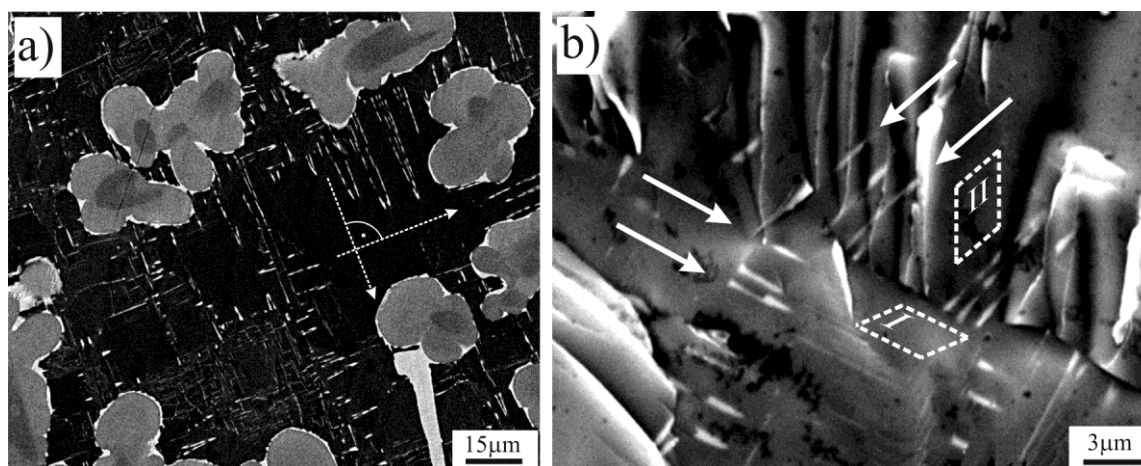
**Rys. 57.** Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{33,7}\text{Co}_{1,3}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika SE)

Rys. 58 przedstawia przykładową mikrofotografię, otrzymaną ze zglądu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku krzepnięcia kompozytu o składzie  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$ , otrzymanego metodą Bridgmana. Na ciemnym tle fazy dominującej widoczne są jasne obszary o nieregularnych, owalnych kształtach, których wymiary oscylują wokół wartości kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo widoczna jest siatka igiełkowych nanowłókien o średnicach w zakresie 50 – 500 nm i długościach od kilkunastu do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ . Można również wyróżnić pojedyncze kryształy z wykształconymi ścianami, widoczne na Rys. 58 w postaci białych regularnych obszarów, a na Rys. 59a – w postaci jasno-szarego obszaru w prawym dolnym rogu. Nanowłókna tworzące siatkę ułożone są w rozpatrywanej płaszczyźnie w sposób ortogonalny, co zaznaczono na Rys. 59a za pomocą strzałek. Na Rys. 59b zaznaczono dwa prostopadłe do siebie obszary (I i II), które obrazują przykładowe płaszczyzny, w których występują nanowłókna (zaznaczone strzałkami). Potwierdza to przestrzenne rozmieszczenie siatki nanowłókien. Owalne obszary otoczone są jaśniejszymi obwódkami, połączonymi w niektórych miejscach z jednym z dwóch rodzajów wykształconych kryształów (Rys. 59a, prawy dolny róg). Niektóre z obszarów owalnych posiadają wewnątrz ciemniejsze rejony.



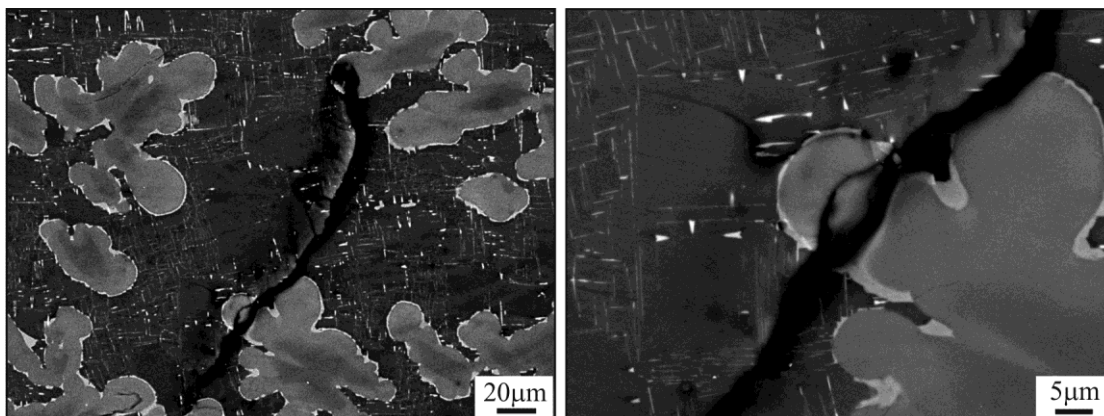


Rys. 58. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (technika BSE)



Rys. 59. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (technika BSE) (a) i przelomu próbki z zaznaczonymi przykładowymi płaszczyznami pęknięcia oraz rozmieszczeniem na nich nanowłókien (b) (technika SE)

Na Rys. 60 przedstawiono mikrofotografię przykładowego obszaru pęknięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$ . Określono, że pęknięcie następuje poprzez wszystkie fazy składowe i ma cechy charakteru pęknięcia kruchego.



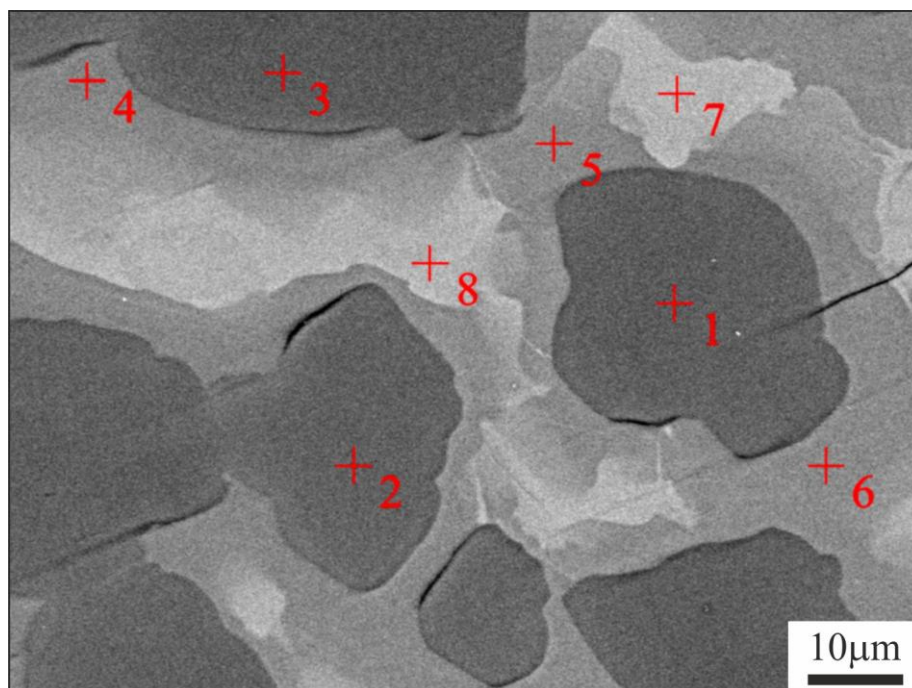
Rys. 60. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. z uwidocznionymi pęknięciami (technika SE)

## 20. Mikroanaliza chemiczna

Mikroanalizę chemiczną wykonywano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-6480 firmy JEOL, wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDXS. Punktowa oraz liniowa analiza miała na celu sprawdzenie rozkładu oraz zawartości pierwiastków składowych w otrzymanych próbkach. Przy pomocy otrzymanych wyników, poprzez porównanie stosunków stechiometrycznych, przyporządkowano do uwidocznionych na obrazach mikroskopowych obszarów, zidentyfikowane we wcześniej analizie rentgenowskiej fazy. Dla potwierdzenia dokonanej identyfikacji faz użyto dodatkowo danych o ich charakterystycznej morfologii i wzajemnym rozmieszczeniu na zglądzie, które to cechy są dobrze znane z literatury (na przykład otoczenie jednej fazy przez inną) [54, 60].

### 20.1. Stop Al-Cu-Fe

Badano głównie obszary próbek z przygotowanym zglądem metalograficznym, dzięki czemu określano zróżnicowanie składu chemicznego obszarów poszczególnych faz składowych. Przykładową mikrofotografię kompozytu  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$ , otrzymanego z prędkością 0,5 mm/min., przedstawiono na Rys. 61. Analizie poddano trzy obszary o różnych odcieniach szarości, dla których miejsca padania wiązki zaznaczono na mikrofotografii w postaci punktów oznaczonych krzyżykami. Zawartość poszczególnych pierwiastków w punktach analizy przedstawiono w Tabeli 13. Porównując stosunki stechiometryczne faz zidentyfikowanych podczas rentgenowskiej analizy fazowej oraz stosunki zawartości pierwiastków w punktach podczas analizy chemicznej przyjęto, że punkty 1-3 reprezentują ikosaedryczną fazę kwazikrystaliczną  $i$  ( $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{10}$ ), punkty 4-6 – fazę  $\chi$  o składzie stechiometrycznym  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{34,5}\text{Fe}_{3,5}$  natomiast punkty 7-8 fazę  $\beta$  o składzie stechiometrycznym  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ .

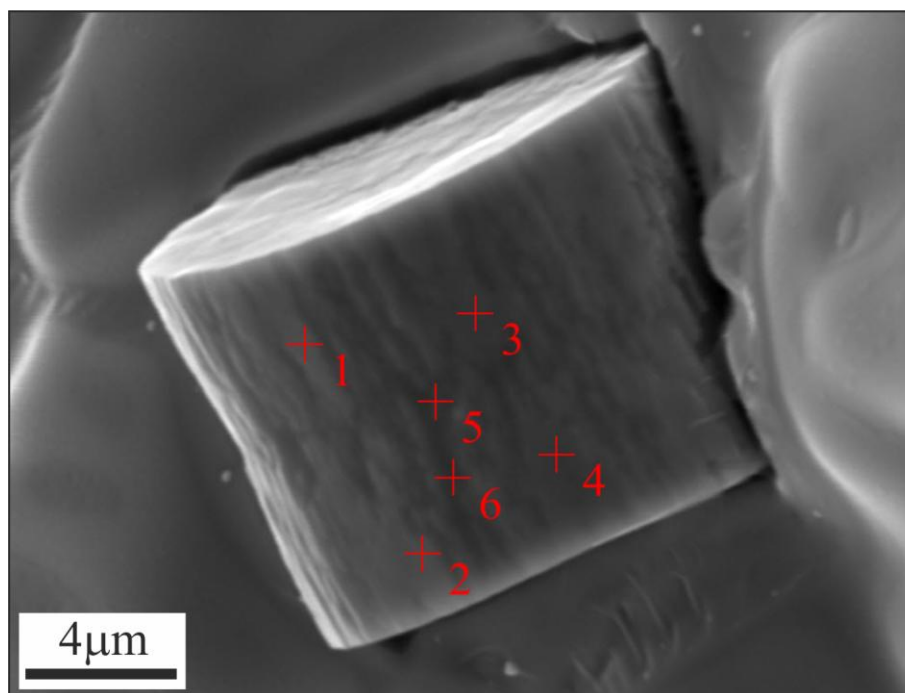


Rys. 61. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

Tab. 13. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 61

Punkt →	1	2	3	4	5	6	7	8
Al	69,93	70,11	70,58	61,12	62,31	62,07	55,16	56,24
Cu	20,19	20,27	19,78	34,84	34,47	34,01	44,27	42,57
Fe	9,88	9,62	9,64	4,04	3,22	3,92	0,57	1,19
	% atomowe							

Przeprowadzano również analizę chemiczną form wzrostowych, powstających w obszarach porowatych kompozytów. Przykład stanowi cylindryczna postać fazy zidentyfikowanej jako  $\omega$  [55], o składzie stechiometrycznym  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (Rys. 62). Punkty analizy przedstawiono na Rys. 62, a odpowiadające im składy chemiczne zestawiono w Tabeli 14.

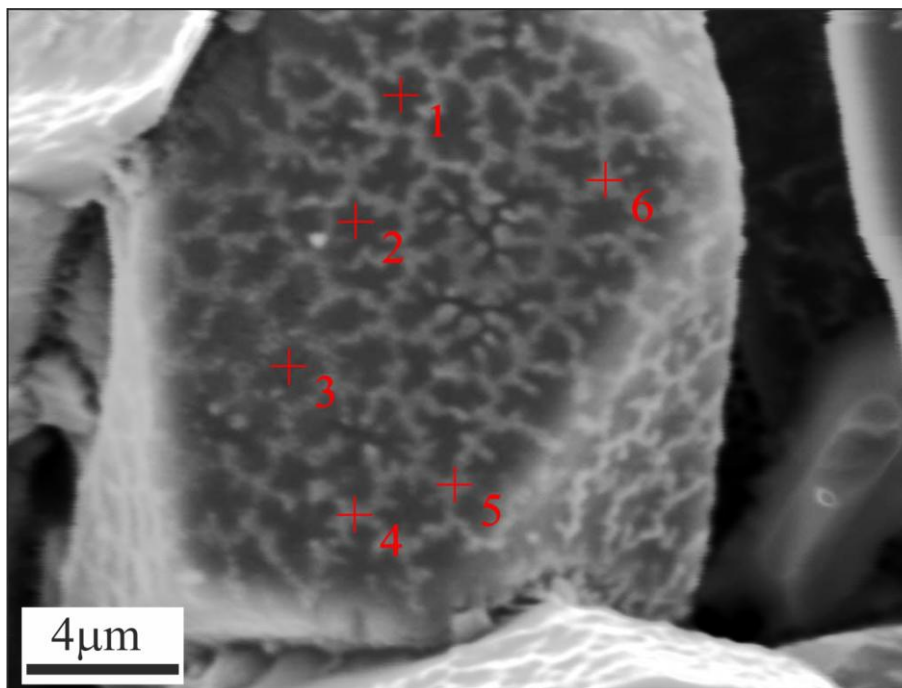


Rys. 62. Mikrofotografia formy wzrostowej fazy tetragonalnej w kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

Tab. 14. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 62

Punkt →	1	2	3	4	5	6
<b>Al</b>	80,93	81,26	78,45	79,24	80,15	79,36
<b>Cu</b>	14,73	14,30	16,48	16,15	15,45	16,27
<b>Fe</b>	4,34	4,44	5,07	4,61	4,40	4,37
	% atomowe					

Analizie poddano także formy wielościenne, z których jedną przedstawiono na Rys. 63. Przykładowy kompozyt posiadał skład chemiczny  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ , a otrzymano go z prędkością 0,05 mm/min. Wybrane punkty analizy rozmieszczono zarówno na obszarach ciemnych powierzchni bocznej wielościanu (punkty 1-3) jak i na powierzchniach jaśniejszych (punkty 4-6). Nie zauważono w granicach błędu pomiarowego aby składy chemiczne znacząco różniły się od siebie. Wyniki analizy dla każdego z punktów pomiarowych przedstawiono w Tabeli 15.



Rys. 63. Mikrofotografia formy wzrostowej fazy kwazikrystalicznej i kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

Tab. 15. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 63

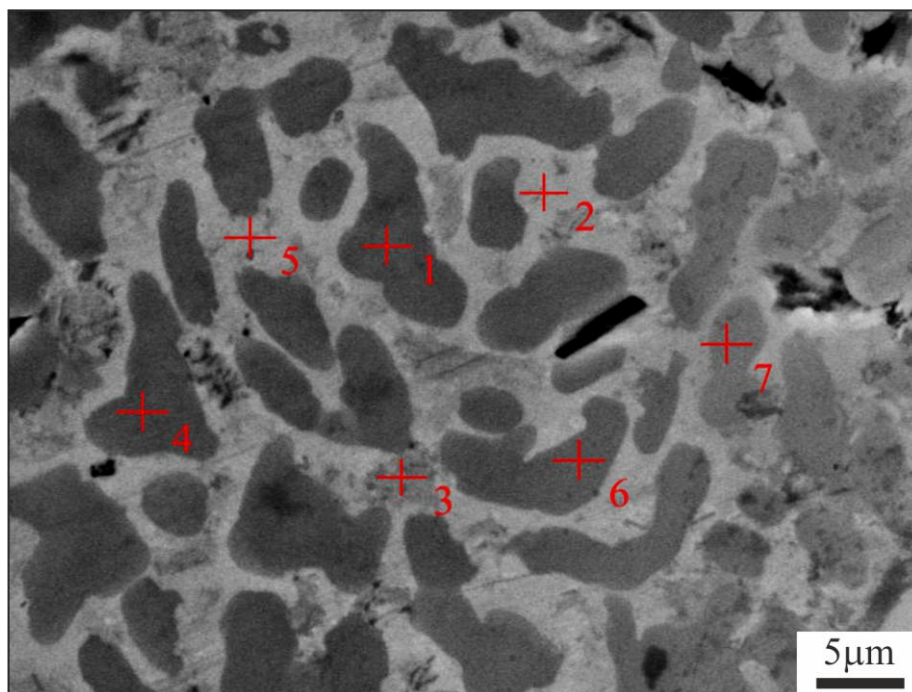
Punkt →	1	2	3	4	5	6
Al	61,26	65,26	59,68	62,11	62,10	61,45
Cu	23,35	22,73	24,82	22,23	23,30	25,82
Fe	15,39	12,01	15,50	15,66	14,60	12,73
	% atomowe					

## 20.2. Stop Al-Cu-Co

Główne badania prowadzono dla próbek z przygotowanym zglądem metalograficznym, na którego powierzchni ujawniano obszary o możliwym zróżnicowaniu składu chemicznego. Przykładową mikrofotografię zglądu kompozytu  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{12}$ , otrzymanego z prędkością 0,5 mm/min., przedstawiono na Rys. 64. Analizie poddano dwa obszary o różnych odcieniach szarości, w miejscach zaznaczonych na mikrofotografii w postaci punktów. Zawartość poszczególnych pierwiastków w punktach analizy przedstawiono w Tabeli 16. Na podstawie porównania stechiometrii faz, zidentyfikowanych w rentgenowskiej analizie fazowej, ze



stosunkami zawartości pierwiastków w poszczególnych punktach, określono występowanie dekalgonalnej fazy kwazikrystalicznej *D*, w miejscach widocznych na mikrofotografii jako ciemne obszary. Obszary jasne reprezentowały fazę krystaliczną  $\beta$ .



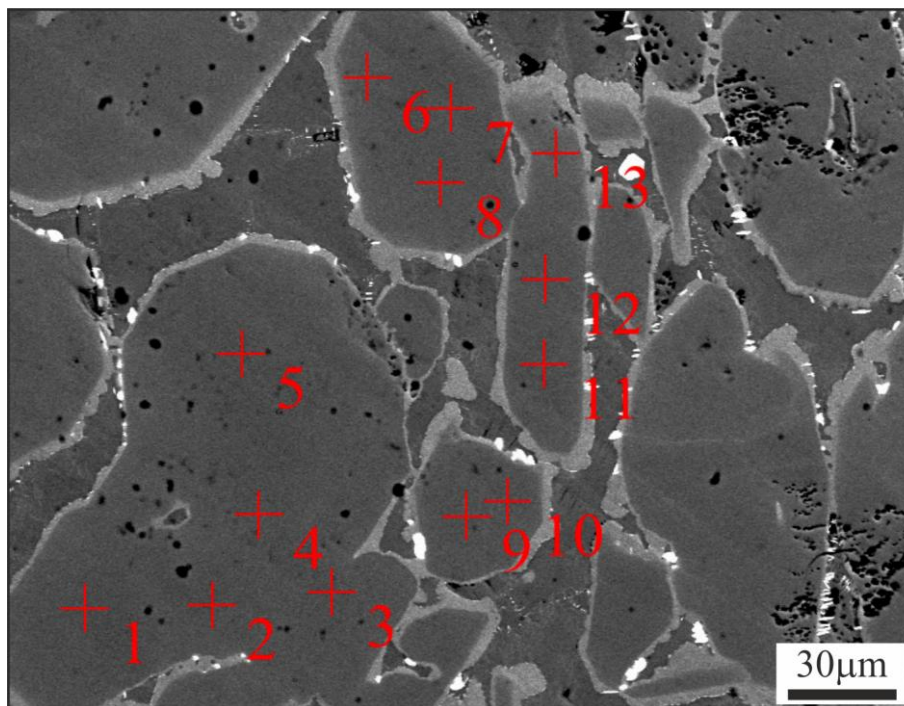
Rys. 64. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{12}$  otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

Tab. 16. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 64

Punkt →	1	2	3	4	5	6	7
Al	72,35	64,61	72,84	72,42	64,59	71,99	73,13
Cu	12,72	30,75	25,14	12,55	30,90	13,13	11,92
Co	14,93	4,64	2,02	15,03	4,51	14,88	14,95
	% atomowe						

Kompozyty otrzymane metodą mIFC poddawano analizie chemicznej w seriach odrębnych dla każdego obszaru kontrastu, widocznego na mikrofotografii z Rys. 65. Rysunek ten przedstawia przykładowy rozkład punktów analizy, rozmieszczonych na obszarze włókien kompozytu o namiarowym składzie chemicznym  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , otrzymywanym metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. Stosunek zawartości pierwiastków dla każdego punktu jest zbliżony do siebie w granicach błędu i wskazuje na występowanie w tym obszarze

kwazikrystalicznej fazy dekahonalnej *D*, która jest wtórnym roztworem stałym i może występować w pewnym zakresie składów. Dane pomiarowe przedstawiono w Tabeli 17.



Rys. 65. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

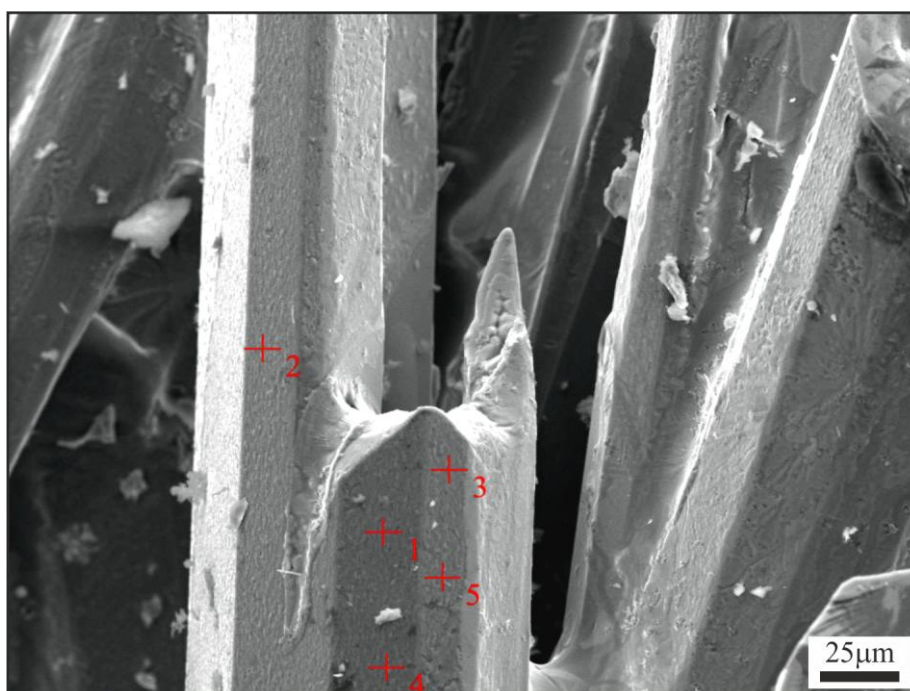
Tab. 17. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 65

Punkt →	1	2	3	4	5	6	7
Al	71,74	71,71	71,54	71,26	71,90	73,20	71,91
Cu	13,52	13,51	13,73	14,70	13,13	26,15	13,22
Co	14,74	14,78	14,73	14,04	14,97	0,65	14,87
	% atomowe						

Punkt →	8	9	10	11	12	13
Al	71,45	71,83	71,41	63,26	72,36	71,40
Cu	15,01	27,10	14,35	32,92	26,91	13,67
Co	13,54	1,07	14,24	3,82	0,73	14,93
	% atomowe					



Analizie poddano również wielościennie formy wzrostowe. Rys. 66 przedstawia przykładową mikrofotografię jednej z nich. Wzrastała ona w kompozycie o namiarowym składzie chemicznym  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , otrzymywanym metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. Składy chemiczne wszystkich badanych punktów były zbliżone do siebie w granicy błędu pomiarowego. Wyniki analizy dla każdego z punktów pomiarowych przedstawiono w Tabeli 18. Różnice w składach chemicznych dla pewnych punktów wynikały z różnego pochylenia ścian włókna w stosunku do padającej wiązki elektronowej. Docelowo brano pod uwagę jedynie najczęściej powtarzające się skład chemiczny.



Rys. 66. Mikrofotografia morfologii włókna zbrojącego kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

Tab. 18. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 66

Punkt →	1	2	3	4	5
Al	64,09	61,72	59,99	64,95	61,81
Cu	23,87	17,14	22,28	23,18	20,95
Co	12,04	21,14	17,73	11,87	17,24
	% atomowe				

## 21. Dyfrakcyjna topografia rentgenowska

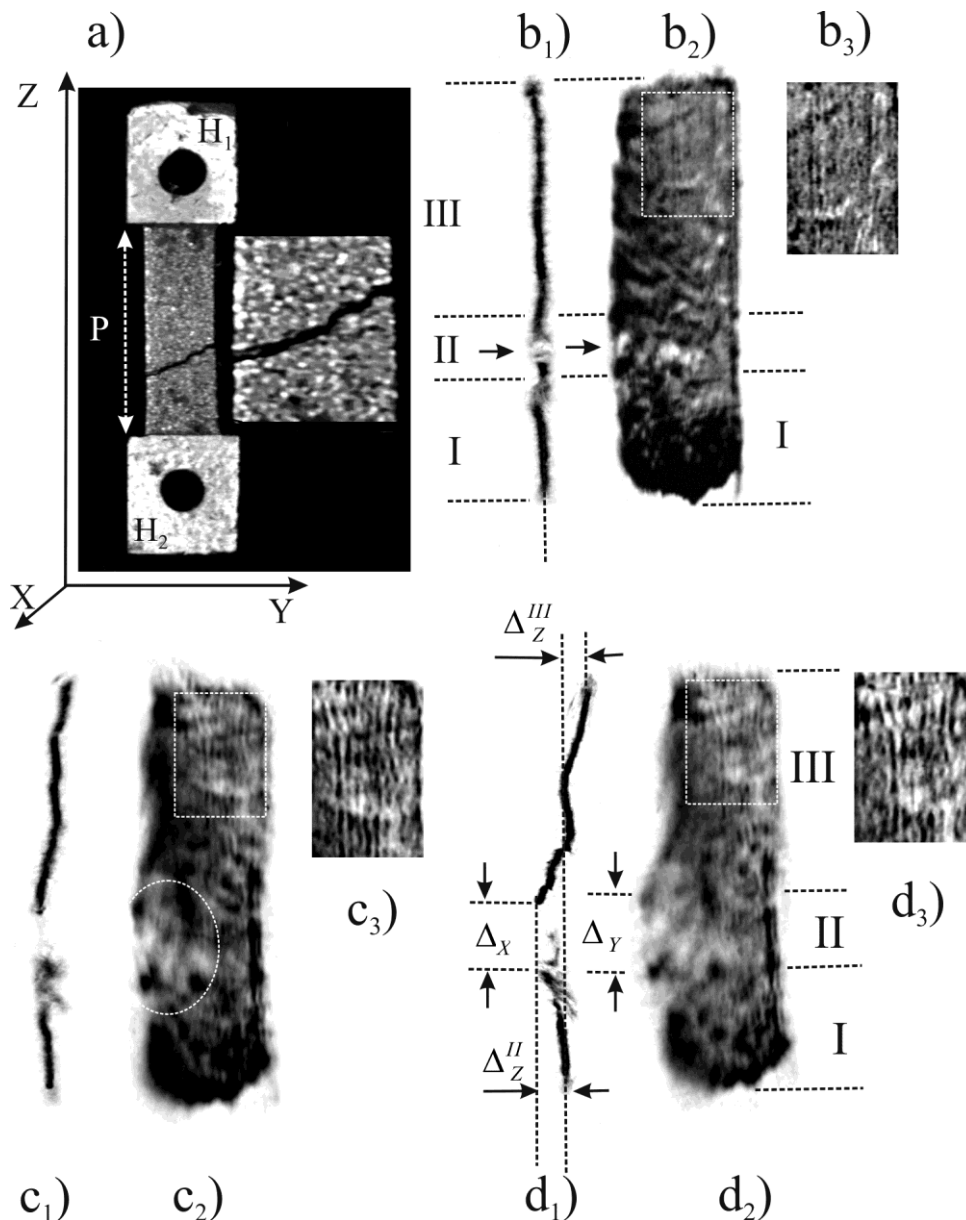
Badania kompozytów o monokrystalicznej osnowie metodą dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej prowadzono z wykorzystaniem urządzenia do wykonywania próby jednoosiowego rozciągania, wyposażonego w komputerowo sterowaną kamerę Auleytnera. To oryginalne urządzenie wykonane zostało w Zakładzie Krystalografii Instytutu Nauki o Materiałach UŚ. Topogramy wykonywano dla próbek w stanie nieodkształconym oraz przy wzrastających wartościach odkształcenia podczas procesu jednoosiowego rozciągania. Badania metodą topografii rentgenowskiej pozwalały określić zdefektowanie materiału w stanie „as growth” oraz ocenić zmiany stanów naprężeń i ewaluację defektów podczas działania sił rozciągających. Analiza metodą topografii rentgenowskiej umożliwiała również wyprowadzenie pewnych wniosków dotyczących sposobu pęknięcia otrzymanych kompozytów (patrz: Rozdział 22).

### 21.1. Stop Al-Cu-Fe

Płytkowe próbki, których kształt przedstawia Rys. 67a zostały wycięte w taki sposób, aby kierunek ułożenia włókien zbrojenia był równoległy do osi Z. Rys. 67b<sub>1</sub> i Rys. 67b<sub>2</sub> przedstawiają topogramy otrzymane w stanie nieodkształconym metodą geometrii odbiciowej w płaszczyznach XZ i YZ obszaru P przewężenia próbki (Rys. 67a). Rys. 67b<sub>3</sub> przedstawia powiększony fragment topogramu z Rys. 67b<sub>2</sub>, zaznaczony białą linią kreskową. Rys. 67c<sub>1</sub> i Rys. 67c<sub>2</sub> oraz Rys. 67d<sub>1</sub> i Rys. 67d<sub>2</sub> przedstawiają analogiczne topogramy otrzymane w stanie odkształcenia przy  $\epsilon$  wynoszącym odpowiednio 0,40% i 0,60%.

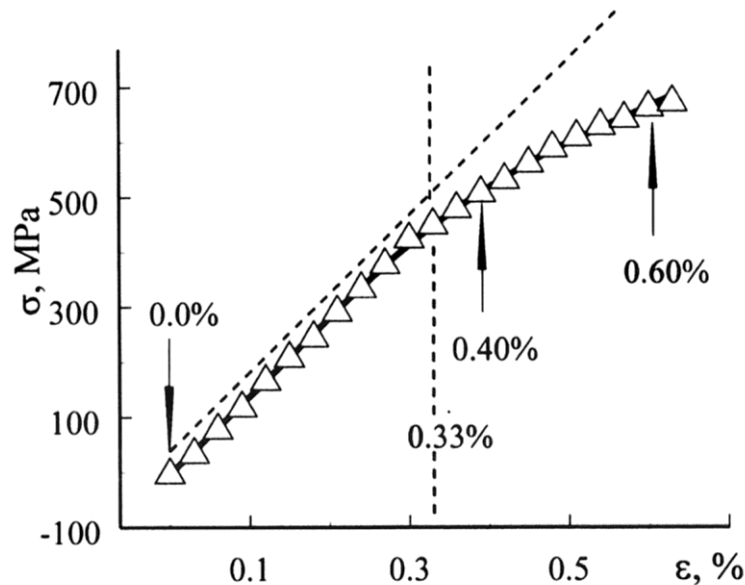
Na topogramie z Rys. 67b<sub>2</sub> ( $\epsilon = 0$ ) można wyróżnić trzy obszary: I – z wysokim kontrastem (mocno zaczerniony), II – o kontraście z widocznymi jasnymi obszarami oraz III – w którym występują równoległe słabe pasma kontrastu. Przyłożenie do próbki osiowego obciążenia, powodującego odkształcenie o wartości około  $\epsilon = 0,40\%$  powoduje zmiany w wszystkich trzech obszarach (Rys. 67c). W obszarze II wraz ze wzrostem odkształcenia rozszerzają się białe regiony (Rys. 67c<sub>1</sub> i Rys. 67c<sub>2</sub>). Występuje odchylenie linii kontrastu w porównaniu ze stanem nieodkształconym topogramu z powierzchni XZ (Rys. 67c<sub>1</sub>). Kontrast staje się rozmyty, co zaznaczono na Rys. 67c<sub>2</sub> białą owalną linią kreskową. W obszarze III występuje zwiększanie kontrastu w pasmach równoległych do włókien zbrojenia (Rys. 67c<sub>3</sub>). Dalszy

wzrost odkształcenia ( $\varepsilon = 0,60\%$ ) powoduje kolejne zmiany we wszystkich obszarach topogramu (Rys. 67d). Występuje dalsze odchylenie i załamanie linii kontrastu topogramu z powierzchni XZ o wartość, która może być opisana parametrami  $\Delta z$  (Rys. 67d<sub>1</sub>). Białe regiony w obszarze II rozszerzają się o wartości  $\Delta x$  i  $\Delta y$ , opisującymi to rozszerzenie (Rys. 67d<sub>1</sub> i Rys. 67d<sub>2</sub>). Dodatkowo w obszarach I i III wraz ze wzrostem odkształcenia obserwuje się wzmacnianie kontrastu w pasmach równoległych do włókien zbrojenia (Rys. 67d<sub>3</sub>). Dalsze odkształcanie doprowadzało do zerwania próbki przy wartości  $\varepsilon = 1,1\%$  [80].



Rys. 67. Kształt próbki do badań metodą topografii oraz powiększenie miejsca pęknięcia (a), topogramy otrzymane dla próbki nieodkształconej (b), o odkształceniu 0,40 % (c) i 0,60 % (d) b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub> – płaszczyzna XZ (refl. 111 fazy  $\beta$ ), b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub> – płaszczyzna YZ (refl. 135 fazy  $\beta$ ), promieniowanie CuK $\alpha$

Rys. 68 przedstawia zależność naprężenie-odkształcenie  $\sigma(\epsilon)$  otrzymaną podczas badań metodą topografii rentgenowskiej. Strzałkami zaznaczono wartości odkształcenia, przy których wykonano topogramy przedstawione na Rys. 67. Do wartości  $\epsilon \leq 0,33\%$  zależność  $\sigma(\epsilon)$  ma charakter liniowy.



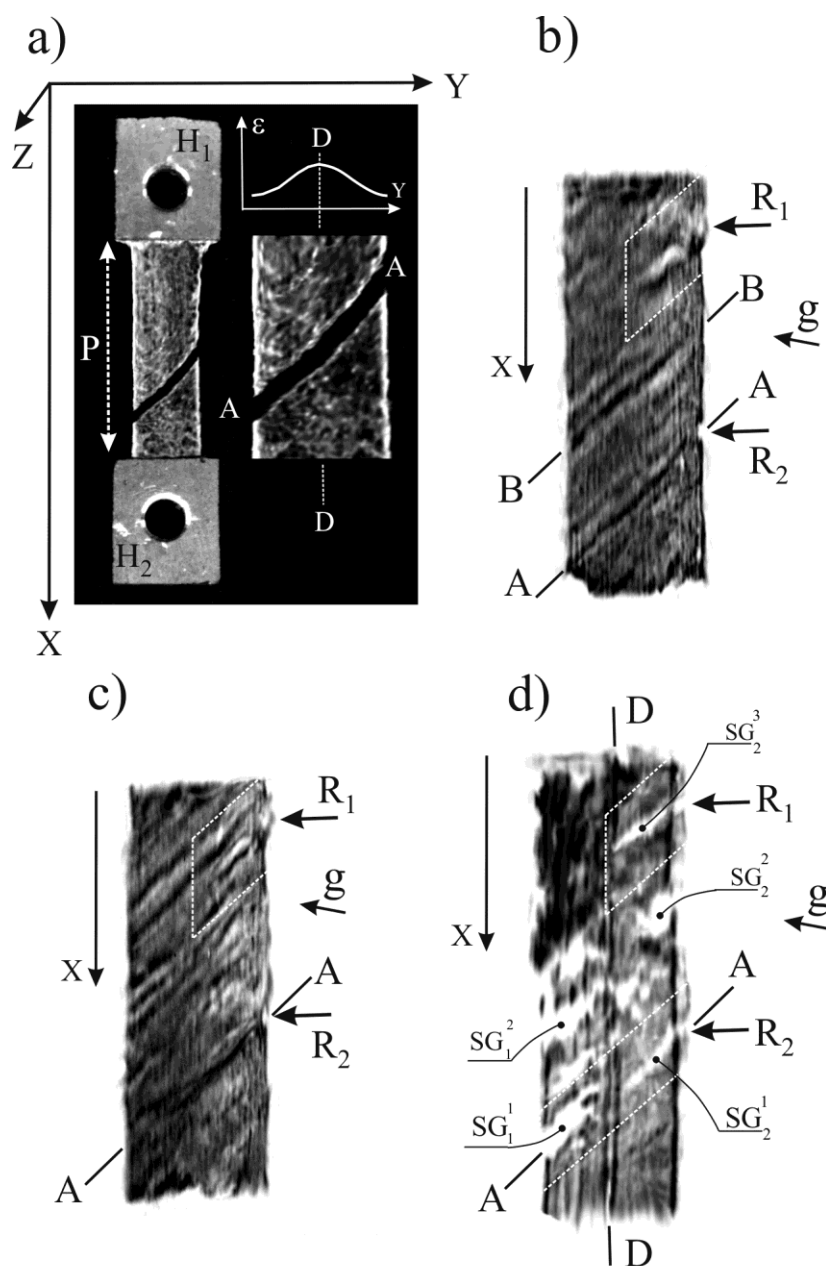
Rys. 68. Zależność naprężenie-odkształcenie kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Fe otrzymana podczas badań metodą topografii rentgenowskiej

## 21.2. Stop Al-Cu-Co

Płytkowe próbki do badań posiadały kształt przedstawiony na Rys. 69a. Rys. 69b przedstawia topogram otrzymany w stanie nieodkształconym metodą geometrii odbiciowej w płaszczyznach XZ i XY obszaru P przewężenia próbki (Rys. 69a). Rys. 69c oraz Rys. 58d przedstawiają analogiczne topogramy, otrzymane w stanie odkształcenia przy  $\epsilon$  wynoszącym odpowiednio 0,28% i 0,38%.

Topogram na Rys. 69b ujawnia liczne drobne pasma kontrastu, równoległe do osi X. Obrazują one mikro-odkształcenia na granicach zbrojenie-osnowa. Występują również szersze pasma kontrastu, nachylone do osi X pod pewnym kątem i oznaczone odcinkami AA i BB. Podobne pasmo kontrastu, nie przebiegające jednak przez całą szerokość topogramu (przewężenia próbki), zaznaczono białą kreskową linią. Znajduje się ono blisko obszaru  $R_1$  (obniżonego kontrastu), usytuowanego na bocznej płaszczyźnie przewężenia próbki. Analogiczne pasmo kontrastu znajduje się przy obszarze  $R_2$ . Przy użyciu metod

mikroskopowych nie zaobserwowano żadnych pęknięć w obszarach  $R_1$  i  $R_2$  na bocznych płaszczyznach przewężenia próbki.

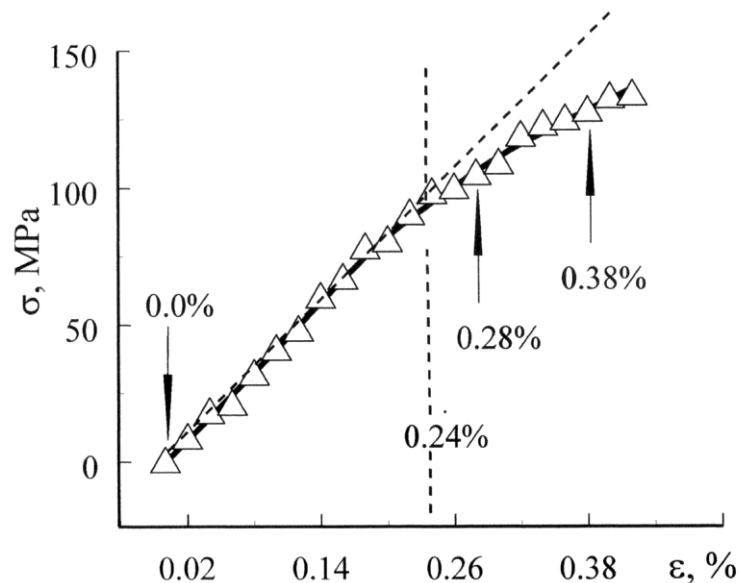


Rys. 69. Kształt próbki do badań metodą topografii oraz powiększenie miejsca pęknięcia (a), topogramy otrzymane dla próbki nieodkształconej (b), o odkształceniu 0,28 % (c) i 0,38 % (d) płaszczyzna XY (refl. 020 fazy T), promieniowanie  $CuK\alpha$

Określono, że kąt nachylenia pasm kontrastu AA i BB równy jest kątowi nachylenia frontu krzepnięcia do osi  $X$  z dokładnością  $1^\circ$  (Rys. 23b). Pasma te powstają przez niejednorodność składu chemicznego na froncie krzepnięcia spowodowane fluktuacjami prędkości przesuwu frontu. Wzrost odkształcenia do 0,28% powoduje zwiększenie ostrości pasm kontrastu typu

AA i BB (Rys. 69b i Rys. 69c). W stanie naprężenia przed zerwaniem, tzw. „pre-breaking strain”, przy wartości  $\varepsilon = 0,38\%$  pojawia się wiele granic niskokątowych, które powodują uwidacznianie na topogramie pasm o obniżonym kontraście (jasne obszary) wzdłuż kierunków typu AA i BB (Rys. 69d). W pobliżu osi próbki, zaznaczonej na Rys. 69d linią DD, występuje zawężenie jasnych obszarów (np. tak jak w przypadku granic niskokątowych oznaczonych jako  $SG_2^1$ ,  $SG_2^3$ ), co jest wynikiem zmniejszania się kąta dezorientacji bloków w porównaniu do obszarów przy krawędziach próbki (np.  $SG_1^1$ ,  $SG_1^2$ ,  $SG_2^2$ ). Dalsze odkształcenie powyżej wartości „pre-breaking strain” powoduje zerwanie próbki przy wartości  $\varepsilon = 0,42\%$  [77].

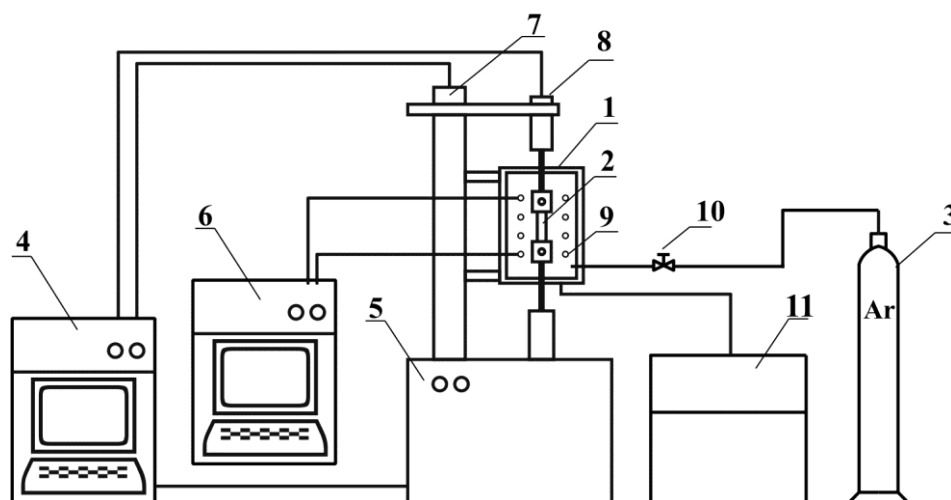
Rys. 70 przedstawia zależność naprężenie-odkształcenie  $\sigma(\varepsilon)$  otrzymaną podczas badań metodą topografii rentgenowskiej. Strzałkami zaznaczono wartości odkształcenia, przy których wykonano topogramy przedstawione na Rys. 69. Do wartości  $\varepsilon \leq 0,24\%$  zależność  $\sigma(\varepsilon)$  ma charakter liniowy.



**Rys. 70.** Zależność naprężenie odkształcenie kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Co otrzymana podczas badań metodą topografii rentgenowskiej

## 22. Jednoosiowe statyczne rozciąganie

Próby jednoosiowego rozciągania prowadzono na stanowisku pomiarowym, przedstawionym schematycznie na Rys. 71, przy użyciu maszyny rozciągającej oryginalnej konstrukcji, wykonanej w Zakładzie Krystalografii Instytutu Nauki o Materiałach UŚ. Urządzenie to wyposażone jest w komorę grzejną (1), umożliwiającą przeprowadzanie badań próbek (2) w warunkach zmiennej temperatury i atmosfery ochronnej argonu (3). Proces jednoosiowego, statycznego rozciągania sterowany jest komputerowo (4) z możliwością regulacji prędkości zmian naprężenia, określenia ilości cykli obciążanie-odciążanie przy różnych krańcowych wartościach odkształcenia. Dzięki zastosowaniu w komorze grzejnej regulatora temperatury (6) ze sprzężeniem zwrotnym, możliwe jest utrzymywanie temperatury wewnątrz komory na zadanym poziomie lub odpowiednie jej programowe podnoszenie i obniżanie w funkcji czasu. Pomiary dokonywane są dwoma czujnikami: czujnikiem potencjometrycznym (7) – mierzącym naprężenie, oraz czujnikiem optycznym (8) – mierzącym odkształcenie. Wyniki pomiarów zapisywane są w postaci cyfrowej na stanowisku sterującym (4).

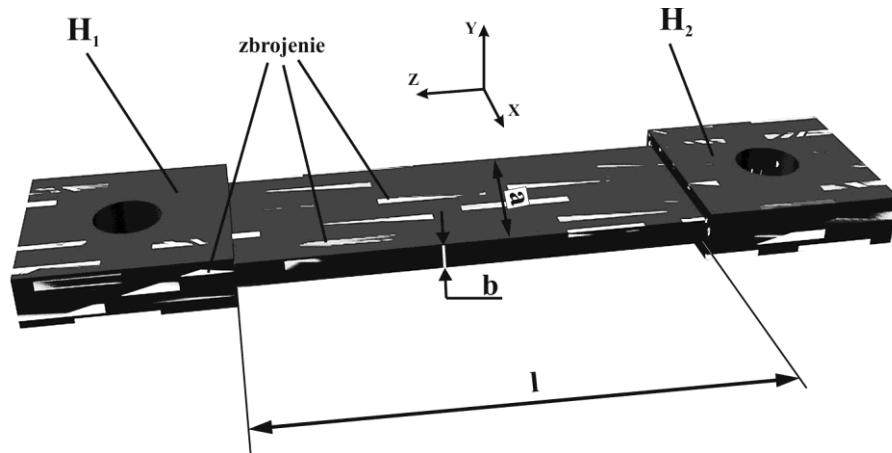


Rys. 71. Schemat stanowiska pomiarowego do próby jednoosiowego rozciągania

1 - komora temperaturowa, 2 - próbka, 3 - butla z gazem, 4 - kontroler/rejestrator parametrów rozciągania, 5 - mechaniczny układ napędowy, 6 - regulator temperatury, 7 - czujnik naprężenia, 8 - czujnik odkształcenia, 9 - cewka grzewcza, 10 - regulator przepływu gazu, 11 - układ chłodzenia

Próbki przygotowano w taki sposób, aby oś włókien kompozytu była równoległa (próbki równoległe) bądź prostopadła (próbki prostopadłe) do osi rozciągania. Próbki posiadały specjalnie zaprojektowany kształt (Rys. 72) i następujące wymiary: szerokość  $a = 2$  mm,

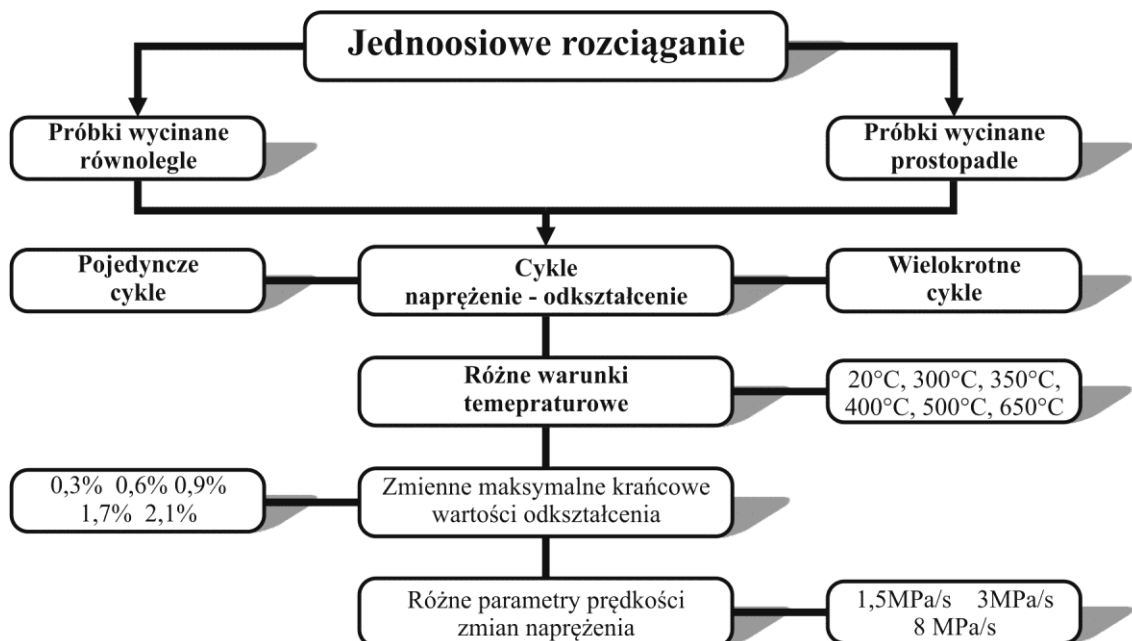
grubość  $b = 0,6$  mm i długość pomiarową przewężenia  $l = 7$  mm. W obszarach oznaczonych jako  $H_1$  i  $H_2$  wykonano otwory do zamocowania sworzni uchwytu maszyny rozciągającej.



Rys. 72. Kształt próbki kompozytowej przeznaczonej do badań w próbie jednoosiowego rozciągania

## 22.1. Rozciąganie przy zmiennych parametrach

Serie próbek poddawano próbom rozciągania przy różnych parametrach, takich jak pojedyncze i wielokrotne cykle naprężenie-odkształcenie, przy różnych maksymalnych wartościach odkształcenia i różnych wartościach prędkości zmian naprężenia w czasie. Badania przeprowadzano także w podwyższonych temperaturach. Zestawienie parametrów przeprowadzonych procesów jednoosiowego rozciągania przedstawiono w postaci diagramu na Rys. 73.

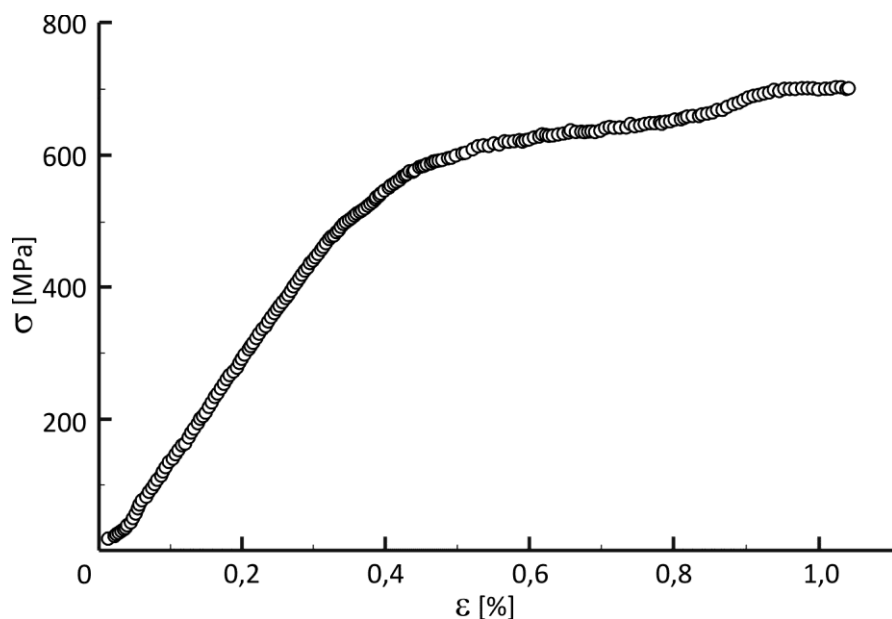


Rys. 73. Diagram opisujący parametry stosowane przy badaniu jednoosiowego rozciągania



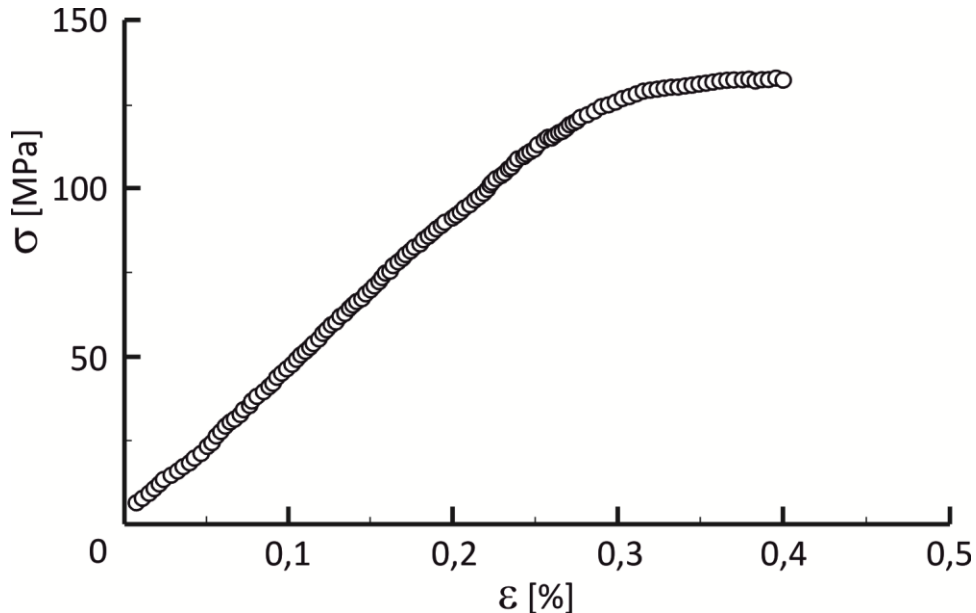
Przed każdym procesem, po zamocowaniu próbek, poddawano je wstępnemu obciążeniu celem wyeliminowania luzów w układzie mocowania. Próby przeprowadzano przy zastosowaniu trzech różnych prędkości zmian naprężenia:  $v_1 = 1,5$  MPa/s,  $v_2 = 3$  MPa/s oraz  $v_3 = 8$  MPa/s. Zależność naprężenie-odkształcenie  $\sigma(\epsilon)$ , zarówno przy obciążaniu jak i odciążaniu, wyznaczano w temperaturze pokojowej dla wszystkich stabilnych próbek kompozytowych.

Rys. 74 przedstawia przykładową zależność  $\sigma(\epsilon)$  otrzymaną podczas obciążania dla jednej z próbek równoległych kompozytu o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ , otrzymanego z prędkością krzepnięcia 0,05 mm/min. W pierwszym etapie testu, po fluktuacjach spowodowanych eliminacją pozostałych luzów maszyny rozciągającej, naprężenie wzrasta liniowo z odkształceniem, aż do osiągnięcia wartości odkształcenia równej  $0,4\% \pm 0,03\%$ . W dalszym etapie następuje odejście od liniowego charakteru zależności, w którym to ma miejsce duży w odniesieniu do naprężenia przyrost odkształcenia. Proces ten przebiega aż do zerwania próbki, które następuje przy odkształceniu równym  $1,1\% \pm 0,03\%$  i naprężeniu około 700 MPa.



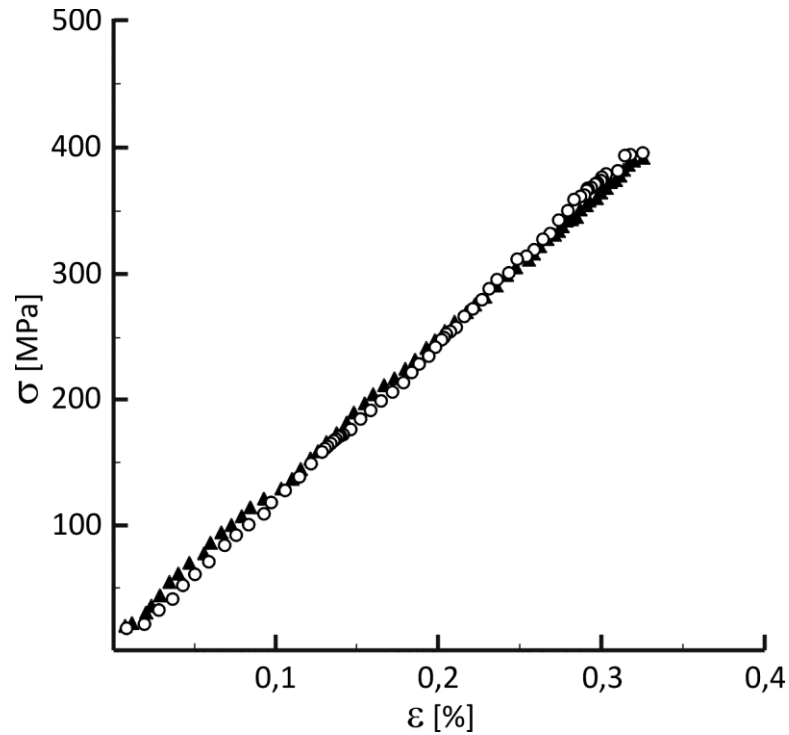
Rys. 74. Zależność  $\sigma(\epsilon)$  dla próby jednoosiowego rozciągania kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  w temperaturze pokojowej

Analogiczny przebieg procesu rozciągania ma miejsce w przypadku próbek kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co, otrzymywanych metodą mIFC. Przykładową zależność  $\sigma(\varepsilon)$ , próbki o składzie  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , przedstawiono na Rys. 75. Graniczna wartość odkształcenia, do której zależność przyjmuje przebieg liniowy wynosi w tym przypadku  $0,25\% \pm 0,03\%$ . Próbką ulega zerwaniu przy odkształceniu równym  $0,42\% \pm 0,03\%$  i naprężeniu około 130 MPa.

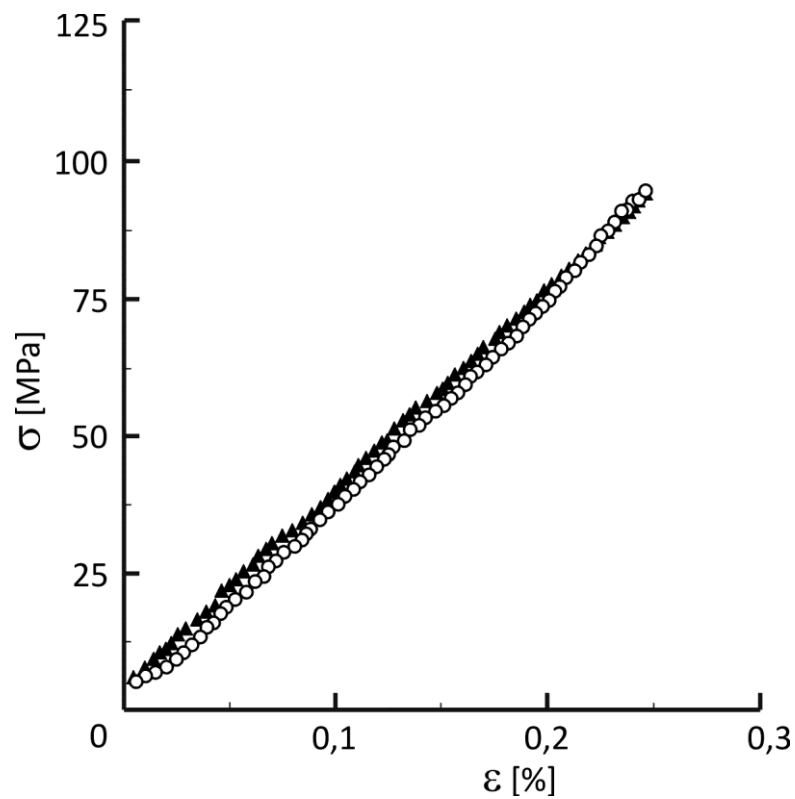


Rys. 75. Zależność  $\sigma(\varepsilon)$  dla próby jednoosiowego rozciągania kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  w temperaturze pokojowej

Przeprowadzono również badania podczas cyklicznych procesów obciążanie-odciążanie. Rys. 76 i Rys. 77 przedstawiają zależności  $\sigma(\varepsilon)$  otrzymane dla pojedynczych cykli obciążanie-odciążanie, odpowiednio dla kompozytów z żelazem oraz kobaltem. Procesy odbywały się do wartości odkształcenia maksymalnego w granicy zależności liniowej. W obu przypadkach proste zależności  $\sigma(\varepsilon)$  dla obciążania i odciążania pokrywają się ze sobą.



Rys. 76. Przykładowe zależności  $\sigma(\varepsilon)$  otrzymane dla pojedynczego cyklu obciążanie odciążanie kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  w temperaturze pokojowej



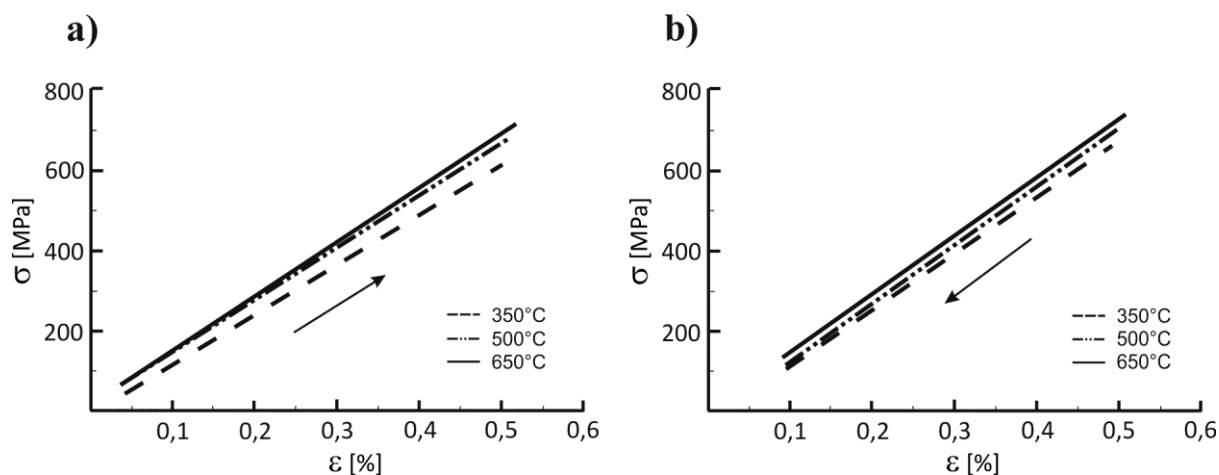
Rys. 77. Przykładowe zależności  $\sigma(\varepsilon)$  otrzymane dla pojedynczego cyklu obciążanie odciążanie kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  w temperaturze pokojowej

W wielu próbach jednoosiowego rozciągania kompozytów Al-Cu-Co próbki pękały poza obszarem przewężenia, najczęściej w obszarze uchwytów (Rys. 78). Spowodowane to mogło być zbyt małą odległością otworów montażowych od krawędzi uchwytu w stosunku do rozmiarów przewężenia próbki, a także dużą kruchością samych kompozytów, co uniemożliwiło szczegółowe badania kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co.



Rys. 78. Próbkę do badań w próbie jednoosiowego rozciągania, kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Co po wstępnym obciążeniu, z uwidocznionym pęknięciem uchwytu

Z uwagi na stosunkowo niskie wartości parametrów wytrzymałościowych próbek na bazie stopu Al-Cu-Co i łatwe ich pękanie, dalsze badania prowadzono jedynie dla próbek kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Fe. Poddano je rozciąganiu w temperaturach 300°C, 350°C, 400°C, 500°C i 650°C, zarówno w procesie obciążania jak i odciążania. Na Rys. 79 przedstawiono przykładowe zależności  $\sigma(\epsilon)$  dla wybranych temperatur w zakresie liniowym do wartości odkształcenia 0,5%, dla obciążania (Rys. 79a) i odciążania (Rys. 79b).

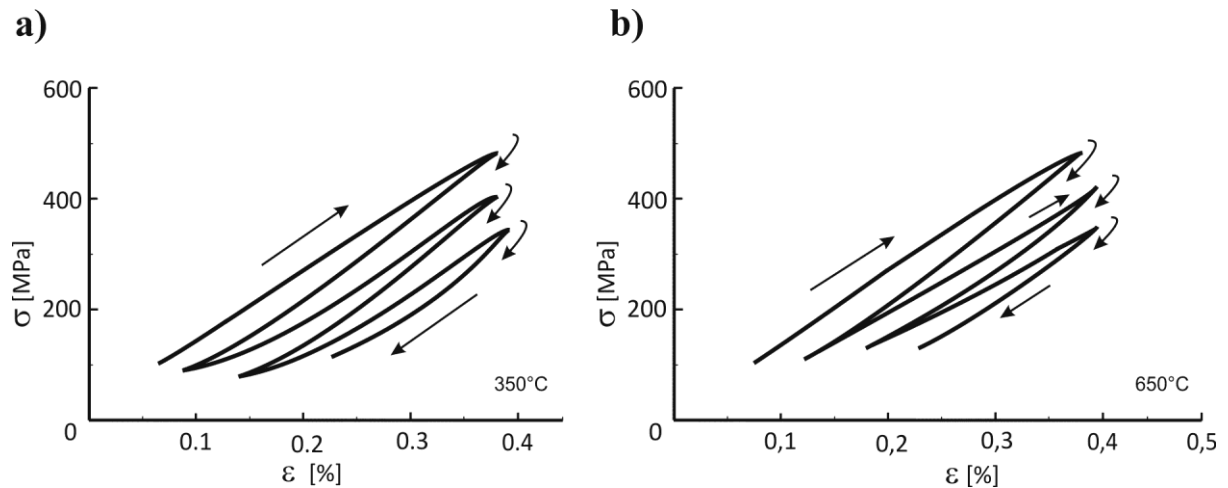


Rys. 79. Porównanie przykładowych zależności  $\sigma(\epsilon)$  otrzymanych w temperaturach 350°C, 500°C i 650°C podczas procesu obciążania (a) i odciążania (b); kompozyty na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$

Dla większej przejrzystości rysunków zrezygnowano z zamieszczania punktów pomiarowych zastępując je liniami trendu. Można zauważyć, że nachylenie przedstawionych prostych jest

zależne od temperatury. Kąt nachylenia prostych w zakresie temperatury 350-650°C jest większy dla wyższych temperatur, zarówno w procesie obciążania jak i odciążania.

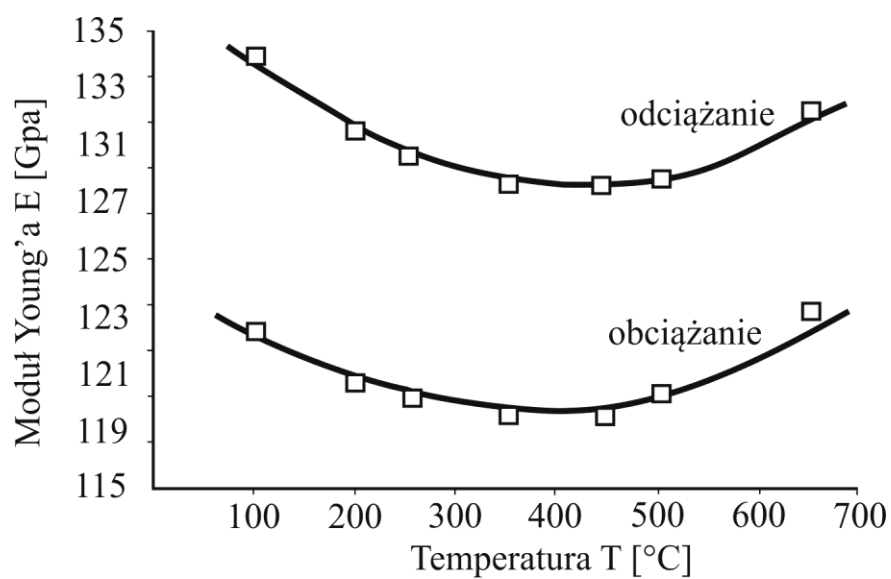
Rys. 80 przedstawia przykładowe zależności  $\sigma(\epsilon)$  otrzymane w cyklicznych procesach obciążanie-odciążanie, przeprowadzonych w temperaturach 350°C i 650°C do maksymalnej wartości odkształcenia 0,4%. W każdym kolejnym cyklu we wszystkich badanych temperaturach zmniejsza się nachylenie zależności  $\sigma(\epsilon)$ .



Rys. 80. Przykładowe zależności  $\sigma(\epsilon)$  otrzymane przy cyklicznych procesach obciążenie-odciążenie w temperaturze 350°C (a) i 650°C (b); kompozyty na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$

## 22.2. Moduł Younga

Moduł Younga obliczono metodą regresji liniowej na podstawie współczynnika nachylenia odcinków prostoliniowych wykresów zależności naprężenie-odkształcenie. Błąd pomiarowy  $\Delta E$  wynosił około 1 GPa. Rys. 81 przedstawia zależność modułu Younga od temperatury dla obciążania oraz odciążania. Krzywa ma osobliwy kształt i posiada lokalne minimum w przedziale temperaturowym pomiędzy 300°C a 500°C. Wartości modułu Younga dla obciążania ma niższe wartości niż w przypadku odciążania.



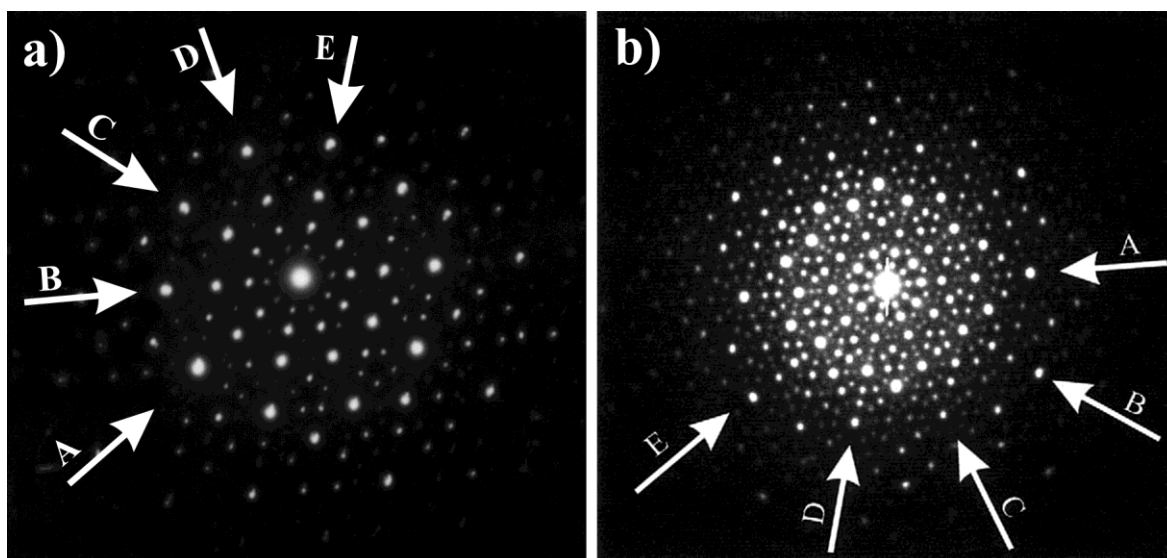
Rys. 81. Przykładowa zależność modułu Younga od temperatury dla kompozytów Al-Cu-Fe

## 23. Badania uzupełniające

### 23.1. Dyfrakcja elektronowa

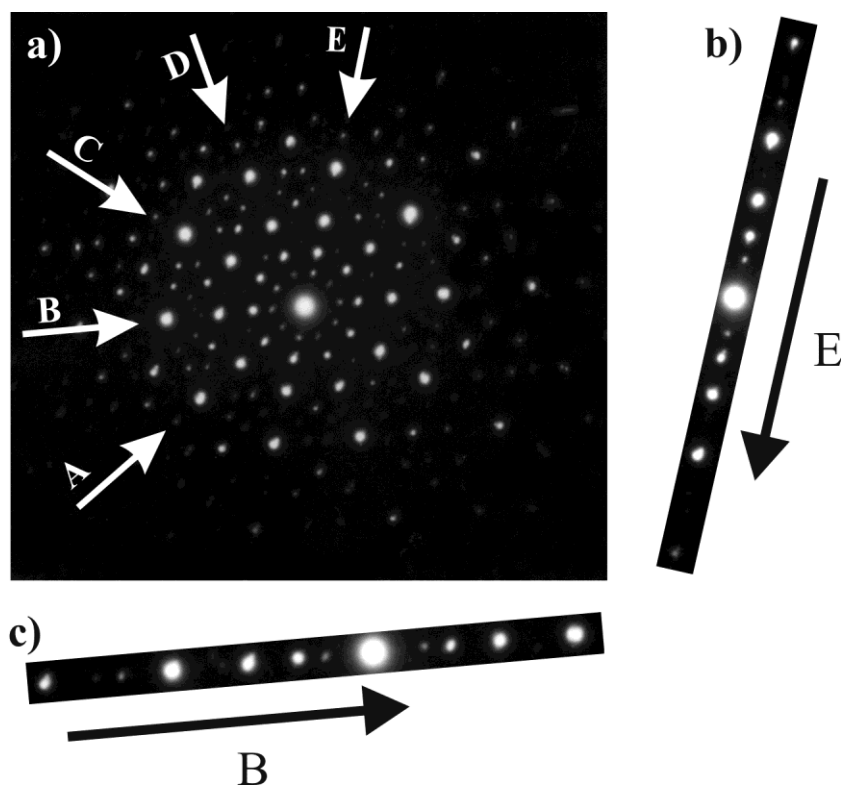
Badania metodą TEM przeprowadzono przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM-3010 firmy JEOL. Miały one na celu potwierdzenie występowania w materiale faz kwazikrystalicznych oraz ocenę doskonałości tych faz. Analizę przeprowadzano w oparciu o dyfrakcję elektronową.

Na Rys. 82 przedstawiono przykładowe elektronogramy otrzymane dla kwazikrystalicznych faz, tworzących zbrojenie kompozytów. Na Rys. 82a uwidoczniona jest dyfrakcja elektronowa dla fazy ikosaedrycznej *i* w kompozycji na bazie stopu Al-Cu-Fe, przy orientacji pięciokrotnej osi symetrii równoległe do padającej wiązki elektronowej. Rys. 82b przedstawia dyfrakcję elektronową dla fazy dekalgonalnej *D* w kompozycji na bazie stopu Al-Cu-Co, przy orientacji dziesięciokrotnej osi symetrii równoległe do padającej wiązki elektronowej.



Rys. 82. Przykładowe elektronogramy otrzymane dla fazy kwazikrystalicznej ikosaedrycznej *i* (a) i dekalgonalnej *D* (b)

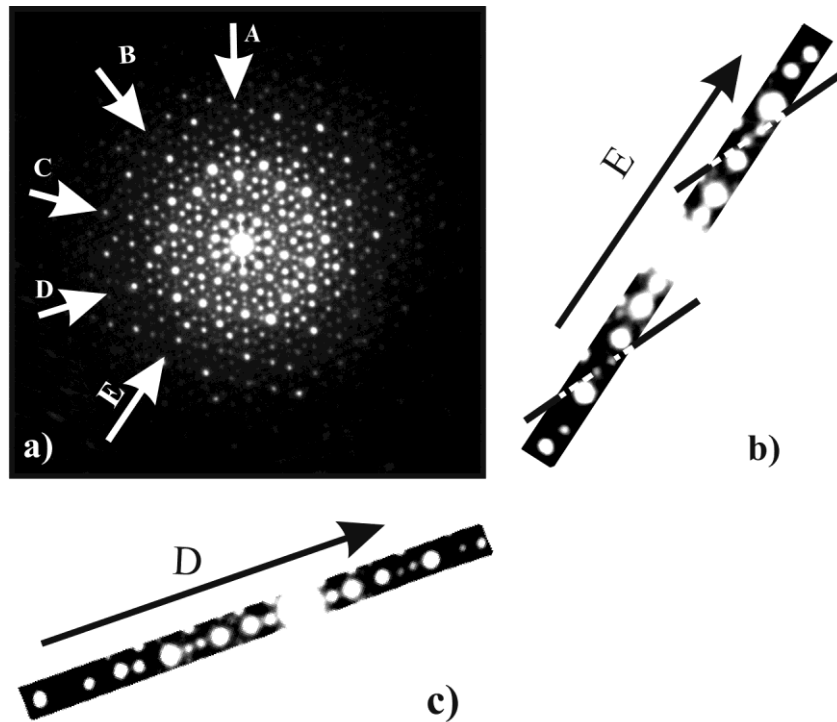
Analiza rzędów refleksów, zaznaczonych na elektronogramach strzałkami, nie pokazuje odchylenia od liniowości refleksów o małym natężeniu. Przykładem może być elektronogram przedstawiony na Rys. 83a, otrzymany dla kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Fe. Podobne elektronogramy otrzymywano dla większości otrzymanych kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co.



Rys. 83. Przykładowy elektronogram otrzymany dla kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej i (a) z powiększonymi wybranymi rzędami refleksów (b)(c)

Na niektórych elektronogramach otrzymanych dla kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Co obserwowano odstępstwa refleksów o małym natężeniu od liniowości ułożenia mocnych refleksów. Tego typu przykładowy elektronogram, wykonany dla fazy dekalgonalnej *D* w kompozycie na bazie stopu Al-Cu-Co, przedstawiono na Rys. 84a. Strzałkami oznaczono rzędy analizowanych refleksów. W niektórych rzędach słabe refleksy tworzą proste, nachylone pod pewnym kątem do głównej linii mocnych refleksów (Rys. 84b), w przeciwieństwie do większości rzędów, gdzie zachowana jest liniowość wszystkich refleksów (Rys. 84c).





Rys. 84. Przykładowy elektronogram otrzymany dla kwazikrystalicznej fazy dekadonalnej D (a) z powiększonymi charakterystycznymi rzędami słabych refleksów o ułożeniu nieliniowym (b) i liniowym (c)

### 23.2. Przewodnictwo temperaturowe

Wiele rodzajów kompozytów włóknistych cechuje się anizotropią właściwości, głównie ze względu na różnice właściwości faz zbrojących i osnowy. Ze względu na niskie przewodnictwo cieplne faz kwazikrystalicznych i stosunkowo wysokie faz krystalicznych na bazie aluminium założono prawdopodobieństwo wystąpienia w badanych kompozytach zjawiska anizotropii przewodnictwa cieplnego. W tym celu przeprowadzono badania przewodnictwa temperaturowego kompozytu o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ . Analizy dokonano przy użyciu urządzenia do mierzenia dyfuzyjności cieplnej LFA 427 firmy Netzsh, które dokonuje pomiarów laserową metodą impulsową. Pomiary wykonany został w kierunku poprzecznym oraz wzdłużnym do osi włókien zbrojących w temperaturze około  $27^{\circ}\text{C}$ . Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 19. Różnicę między współczynnikiem przewodnictwa temperaturowego w kierunku wzdłużnym i poprzecznym do kierunku włókien, określono na około 2,7 %. Ze względu na małe wymiary otrzymywanych wlewków, nie wykonywano badań przewodnictwa temperaturowego kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co.

Tab. 19. Wartości współczynnika przewodnictwa temperaturowego dla kierunku poprzecznego i wzdłużnego do kierunku włókien kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$

Numer pomiaru	Kierunek poprzeczny [cm <sup>2</sup> /s]	Kierunek wzdłużny [cm <sup>2</sup> /s]
1	0,221	0,215
2	0,224	0,218
3	0,220	0,218
4	0,222	0,215
5	0,220	0,216
Wartość średnia	0,221 ±0,01	0,216 ±0,01

## 24. Analiza wyników

Z dokonanej analizy stabilności otrzymanych kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe wynika, że stabilne kompozyty otrzymuje się metodą Bridgmana dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  przy prędkościach wyciągania 0,01 mm/min., 0,02 mm/min., 0,05 mm/min., 0,07 mm/min., 0,1 mm/min. i 0,5 mm/min. oraz  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$  i  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$  przy prędkości wyciągania 0,05 mm/min. Otrzymane wyniki sugerują możliwość obniżania się górnej granicy prędkości krzepnięcia, przy której można uzyskać stabilne kompozyty, ze wzrostem zawartości żelaza w stopach Al-Cu-Fe o wyjściowym składzie chemicznym zawierającym się w granicach 60-62 % at Al i 25,5-27 % at. Cu, (Tab. 9). Nie zaobserwowano związku pomiędzy obecnością fazy kwazikrystalicznej w stopie a stabilnością otrzymanych kompozytów i ich prędkością otrzymywania (Tab. 9).

Badania metodą Lauego wykazały, że osnowa części otrzymanych kompozytów była monokrystaliczna. W przypadku kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe tą fazą była faza  $\beta$ . Jej kierunek krystaliczny typu  $[111]_{\beta}$  był równoległy (z dokładnością 3–7 stopni) do kierunku krystalizacji. Monokrystaliczną fazę  $\beta$  otrzymywano jedynie dla niskich prędkości (do 0,1 mm/min. włącznie) wyciągania ze strefy wysokiej temperatury (Tab. 9).

Rentgenowska analiza fazowa pozwoliła zidentyfikować w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe sześć faz składowych. W zależności od składu chemicznego i parametrów otrzymywania fazy te występowały w różnej konfiguracji ilościowej i o różnej morfologii. We wszystkich kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe występowała faza regularna  $\beta$  -  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ , jednoskośna  $\lambda$  -  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  i ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna  $i$  -  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Część kompozytów, otrzymywanych głównie z prędkościami powyżej 0,1 mm/min., zawierała heksagonalną fazę  $\varepsilon$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  i tetragonalną fazę  $\omega$  -  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Kompozyt otrzymywany na bazie stopu  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$  zawierał ponadto fazę  $\chi$  -  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{34,5}\text{Fe}_{3,5}$  (Tab. 7).

Morfologia włókien zbrojenia kompozytów zależna była od prędkości otrzymywania oraz wyjściowego składu chemicznego stopu (Rozdział 18.1 i 19.1). Dla kompozytów stopów Al-Cu-Fe, otrzymywanych metodą Bridgmana przy prędkości wyciągania mniejszych lub równych 0,5 mm/min. powstawały stabilne kompozyty ze zbrojeniem w postaci włókien o naturalnie wykształconych ścianach bocznych (Rys. 45). Przy składzie wyjściowym  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  kompozytów otrzymywanych z prędkością wyciągania mniejszą lub równą 0,07 mm/min. zbrojenie w postaci włókien posiada w przekroju poprzecznym kształt rombów

o charakterystycznych dla morfologii kwazikryształów kątach (Rys. 39). Zwiększanie prędkości wyciągania do 0,5 mm/min. powoduje zmianę kształtu przekroju poprzecznego zbrojenia na figury o zaoblonych kształtach (Rys. 41). Większość włókien tworzona była przez dwie fazy: jednoskośną fazę  $\lambda$ , która posiadała rdzeń oraz otoczkę utworzone z fazy kwazikrystalicznej  $i$ . Występowały również pojedyncze kryształy fazy  $\omega$  oraz  $\varepsilon$ . Fazy te najczęściej zaobserwować można było wewnątrz porów, które występowały w materiale.

Kompozyty poddano próbie jednoosiowego rozciągania. Stwierdzono, że wzrost odkształcenia powyżej 0,5 % w procesie jednoosiowego rozciągania kompozytu stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  o monokrystalicznej osnowie, której orientacja osi typu [111] jest równoległa do osi odkształcenia, powoduje odchylenie od liniowego charakteru zależności naprężenie-odkształcenie  $\sigma(\varepsilon)$ , co powiązane jest ze zwiększaniem kąta dezorientacji wzrostowych granic niskokątowych. Wyznaczony z zależności  $\sigma(\varepsilon)$  moduł Younga przyjmuje wartość rzędu 120-134 GPa ( $\pm 15$  GPa), która jest niższa od modułu Younga fazy ikosaedrycznej  $i$  ( $\sim 170$  GPa). Zbadano również zależność  $\sigma(\varepsilon)$  od temperatury. Wartość modułu Younga w funkcji temperatury obniża się aż do minimum w temperaturach około 400-500°C, a następnie rośnie. Może być związane z przemianą fazową jednej z faz składowych kompozytu. Podczas cyklicznego procesu obciążanie-odciążanie dla wartości maksymalnego odkształcenia 0,8 % i w zakresie temperatur od 100°C do 650°C wartość modułu Younga obniża się w każdym kolejnym cyklu, co sugeruje postępujące naruszenie wiązań na granicy zbrojenie-osnowa. Potwierdzone to zostało badaniami metodą topografii rentgenowskiej (Rozdział 21.1). Pękanie monokrystalicznych kompozytów CQ na bazie stopów Al-Cu-Fe, następuje po granicach niskokątowych, utworzonych podczas wzrostu kompozytu i ma cechy pęknięcia kruchego. Wartość odkształcenia, przy którym następuje pękanie określono na  $\varepsilon = 1,1$  %.

Przeprowadzono pomiary współczynnika przewodnictwa temperaturowego kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe. Stwierdzono różnicę między współczynnikiem przewodnictwa temperaturowego w kierunku wzdłużnym i poprzecznym do kierunku włókien wynoszącą około 2,7%. Większa wartość przewodnictwa temperaturowego w kierunku poprzecznym do osi ułożenia włókien może być spowodowana lepszym przewodnictwem cieplnym fazy osnowy w stosunku do zbrojenia, zawierającego fazę kwazikrystaliczną o małym przewodnictwie. Włókna o obniżonym przewodnictwie utrudniają przepływ ciepła wzdłuż kierunku zbrojenia w większym stopniu niż w kierunku prostopadłym do niego.

Badania metodą dyfrakcji elektronowej potwierdziły występowanie w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej  $i$ . Wykonane dla fazy

kwazikrystalicznej i elektronogramy, analizowano pod kątem liniowości rzędów słabych refleksów. Dla elektronogramów fazy ikosaedrycznej i nie zaobserwowano odchylenia od liniowości refleksów o małym natężeniu ani ich rozszczepienia. Nie stwierdzono również jakichkolwiek zmian kształtu refleksów na elektronogramach. Świadczy to o wysokiej doskonałości otrzymanych faz kwazikrystalicznych [6].

Analizując otrzymane dane można zauważyć, że spośród prowadzonych wytopów stabilne kompozyty CQ otrzymuje się metodą Bridgmana dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  przy prędkości wyciągania 2 mm/min. i 5 mm/min. oraz metodą mIFC dla składu wyjściowego  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  przy prędkości krzepnięcia 0,5 mm/min. W przypadku metody Bridgmana dla stosunkowo niskich prędkości wyciągania (poniżej 2 mm/min.) obecność fazy kwazikrystalicznej często powiązana jest z niestabilnością kompozytów. Dla metody mIFC nie stwierdzono zależności pomiędzy stabilnością a występowaniem fazy kwazikrystalicznej.

W przypadku kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co fazę osnowy  $T$  w formie monokrystalicznej otrzymywano jedynie metodą mIFC. W tym przypadku kierunek  $[001]_T$  osnowy był zorientowany równolegle do osi zbrojenia.

Rentgenowska analiza fazowa pozwoliła zidentyfikować w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Co sześć faz składowych. W zależności od składu chemicznego i parametrów otrzymywania fazy te występowały w różnej konfiguracji ilościowej i o różnej morfologii. We wszystkich kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Co występowała faza tetragonalna  $T$  -  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Co}$  i faza tetragonalna  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Dekagonalna kwazikrystaliczna faza  $D$  występowała w każdym kompozycie otrzymanym metodą mIFC oraz w kompozytach otrzymanych metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. przy zawartości wyjściowej Co większej lub równej 9 % at. lub przy prędkości 2 mm/min. przy zawartości Co również 2,1 % at. W kompozytach otrzymanych metodą Bridgmana z prędkościami powyżej 2 mm/min. występowała również heksagonalna faza  $H$  -  $\text{Al}_3(\text{Cu},\text{Co})_2$  i jednoskośna faza  $\eta_2$  -  $\text{AlCu}$ . Kompozyty otrzymane metodą mIFC zawierały także regularną fazę  $\beta$  -  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Co})$  (Tab. 8).

Morfologia włókien zbrojenia kompozytów zależna była od prędkości otrzymywania oraz wyjściowego składu chemicznego (Rozdział 18.2 i 19.2). W przypadku kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co otrzymywanych metodą Bridgmana, przy składzie wyjściowym  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  i prędkości wyciągania 2 mm/min. tworzą się tzw. kompozyty „two-scale” – w których występują włókna o skali mikrometrycznej posiadające w przekroju poprzecznym

nieregularny i zaokrąglony kształt, a dodatkowo w osnowie tworzy się przestrzenna, ortogonalna siatka włókien o średnicach nanometrycznych. Metoda mIFC pozwala otrzymać włókna zbrojenia o przekroju poprzecznym w kształcie wieloboków. Włókna zbrojenia w przypadku kompozytów otrzymywanych metodą mIFC tworzyła Dekagonalna kwazikrystaliczna faza  $D$ , otoczona przez tetragonalną fazę  $\theta$ . W obszarze osnowy występowały również pojedyncze kryształy regularnej fazy  $\beta$ .

Kompozyty poddano próbie jednoosiowego rozciągania. Stwierdzono, że wzrost odkształcenia powyżej 0,24 % w procesie jednoosiowego rozciągania monokrystalicznego kompozytu stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  o orientacji osi typu  $[001]$  osnowy (faza  $T$ ), pod kątem  $\sim 42^\circ$  do osi odkształcenia, powoduje odchylenie od liniowego charakteru zależności naprężenie-odkształcenie  $\sigma(\epsilon)$ , co powiązane jest z tworzeniem nowych granic niskokątowych oraz ze zwiększaniem kąta dezorientacji tych granic niskokątowych. Przy wzroście odkształcenia do wartości 0,38% następuje stopniowe naruszanie wiązań na granicy zbrojenie - osnowa (Rozdział 21.2). Wyznaczony z zależności  $\sigma(\epsilon)$  moduł Younga przyjmuje wartość około 230 GPa ( $\pm 15$  GPa). Pękanie monokrystalicznych kompozytów CQ na bazie stopów Al-Cu-Co, następuje po utworzonych w procesie odkształcenia granicach niskokątowych i ma cechy pękania kruchego. Wartość odkształcenia, przy którym następuje pękanie określono na  $\epsilon = 0,40\text{-}0,43$  %.

Badania metodą dyfrakcji elektronowej potwierdziły występowanie w kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Co dekalgonalnej fazy kwazikrystalicznej  $D$ . Wykonane dla fazy kwazikrystalicznej  $D$  elektronogramy analizowano pod kątem liniowości rzędów słabych refleksów. Zaobserwowane na niektórych elektronogramach fazy kwazikrystalicznej  $D$  odchylenia od liniowości pasm refleksów dyfrakcyjnych, świadczą o obniżonym stopniu doskonałości tej fazy kwazikrystalicznej, związanym z występowaniem defektów fazonowych.

Tabela 20 przedstawia zestawienie wyjściowych składów chemicznych, metod otrzymywania oraz odpowiadające im zakresy prędkości krzepnięcia, które umożliwiają uzyskanie stabilnych kompozytów CQ o osnowie monokrystalicznej oraz polikrystalicznej na bazie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co.

W przypadku metody mIFC dla stopów Al-Cu-Co, stabilne kompozyty CQ z monokrystaliczną osnową tworzą się przy prędkości krzepnięcia wyższej niż w przypadku metody Bridgmana dla stopów Al-Cu-Fe, co może wiązać się z szybszą dystrybucją składników przed frontem krzepnięcia w obszarze dyfuzyjnym cieczy w metodzie mIFC.

Prawdopodobnie zastąpienie w stopach Al-Cu-Fe żelaza kobaltem, powoduje podwyższenie dolnej granicy prędkości krzepnięcia, niezbędnej do otrzymania stabilnych kompozytów CQ.

**Tab. 20. Zestawienie monokrystaliczności osnowy w zależności od składów chemicznych, prędkości i metod otrzymywania dla stabilnych kompozytów CQ na osnowie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co**

Wyjściowy skład chemiczny [% at.]	Prędkość otrzymywania [mm/min.]	Metoda otrzymywania	Osnowa
Al <sub>61</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>12</sub>	0,01	Bridgmana	mono-krystaliczna
	0,02		
	0,05		
	0,07		
	0,1		
Al <sub>73,5</sub> Cu <sub>17,5</sub> Co <sub>9</sub>	0,5	mIFC	
Al <sub>61</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>12</sub>	0,5	Bridgmana	poli-krystaliczna
Al <sub>60</sub> Cu <sub>26</sub> Fe <sub>14</sub>	0,05		
Al <sub>62</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>	0,05		
Al <sub>65</sub> Cu <sub>32,9</sub> Co <sub>2,1</sub>	5		
	2		

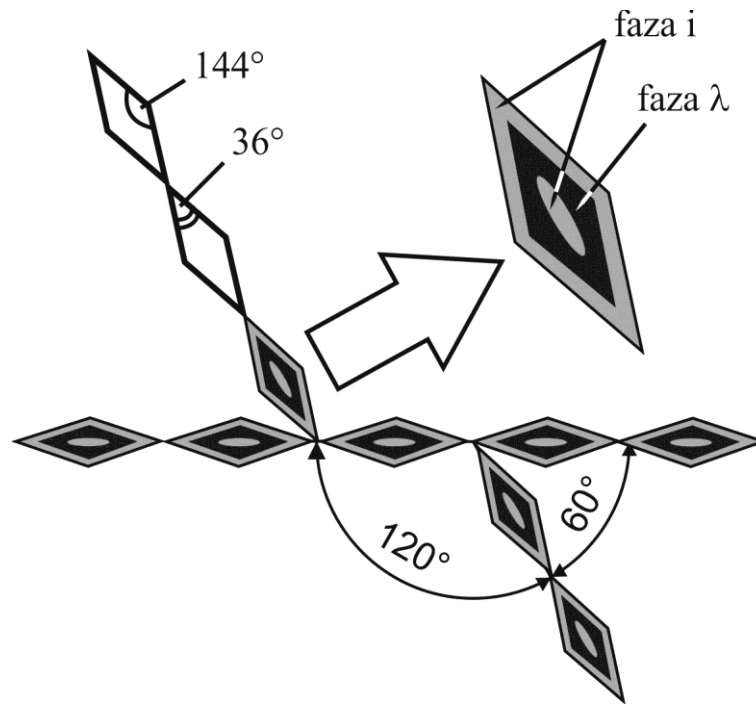
## 25. Jakościowy model tworzenia włókna zbrojącego kompozytów na bazie stopu Al-Cu-Fe

Zestawienie danych pochodzących z rentgenowskiej analizy strukturalnej, mikroanalizy chemicznej i metalografii z analizami diagramów fazowych, pozwoliło na stworzenie jakościowego modelu procesu powstawania włókien zbrojących kompozytów na bazie stopów  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ . Obecność w kompozycie trzech faz, zamiast dwóch, jak można by się spodziewać interpretując diagramy równowagi fazowej (Rys. 4-7), może być spowodowana wystąpieniem mechanizmu odpowiedzialnego za przechłodzenie stężeniowe. Efektem działania powyższego mechanizmu jest fakt, że fazy tworzące się bezpośrednio z roztopu mają składy chemiczne znacznie różniące się od składu cieczy.

Analizę przeprowadzono na przykładzie kompozytu otrzymanego z fazy stopionej o składzie namiarowym  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ . Kompozyt otrzymano metodą Bridgmana, z prędkością wyciągania ze strefy wysokiej temperatury 0,07 mm/min., równą w warunkach ustalonych (środkowa część wlewka, przy otrzymywaniu metodą Bridgmana) prędkości przesuwu frontu krzepnięcia W.

Włókna zbrojenia w rozpatrywanym przypadku tworzy jednoskośna faza  $\lambda$  oraz faza kwazikrystaliczna  $i$  (Rys. 85). Przekrój włókien posiada kształt rombów o kątach  $144^\circ$  i  $36^\circ$ . Romb o takich kątach jest jednym z dwóch rombów tworzących tzw. pokrycia Penrose'a. Charakterystyczną cechą układów rombów w pokryciach Penrose'a jest występowanie lokalnych obszarów o symetrii 5-krotnej.

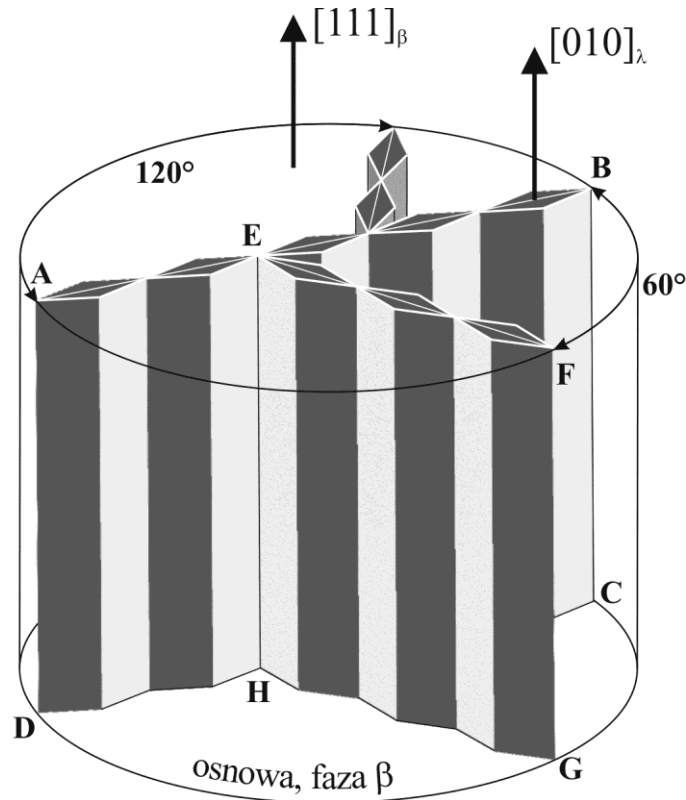




Rys. 85. Przekrojowy schemat ułożenia włókien w kompozycie na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ ; osnowa kompozytu – faza  $\beta$

W przekroju poprzecznym kompozytu, romby połączone są w łańcuszki, które wyznaczają kierunki o wzajemnym ułożeniu pod kątami  $120^\circ$  i  $60^\circ$  (Rys. 85). Kąty pomiędzy powyższymi kierunkami mogą wiązać się z symetrią trójk- lub sześciokrotną.

Osobnego omówienia wymaga kształt i ułożenie włókien w całej objętości kompozytu o osnowie fazy  $\beta$ . Jednoskośna faza  $\lambda$  posiada kąt uskośnienia komórki elementarnej około  $108^\circ$  [58], który jest kątem pomiędzy kierunkami  $[100]_\lambda$  i  $[001]_\lambda$ . Połowa wartości większego kąta rombów przekroju włókna ( $72^\circ$ ) (Rys. 85) jest dopełnieniem do kąta uskośnienia fazy  $\lambda$ , tworząc kąt półpełny. Z tego powodu można założyć, że faza  $\lambda$  rośnie wzdłuż kierunku  $[010]$  i kierunek ten jest równoległy do kierunku  $[111]$  fazy  $\beta$  (osnowa kompozytu) (Rys. 86), a jednocześnie oba kierunki są równoległe do kierunku krzepnięcia kompozytu oraz kierunku wzrostu włókien zbrojenia. Łańcuszki rombów, które można opisać płaszczyznami, na przykład ABCD czy EFGH (Rys. 86), tworzą względem siebie kąty o wartościach  $60^\circ$  lub  $120^\circ$ . Kąty te związane są z symetrią osi typu  $[111]$  fazy  $\beta$  (osnowa kompozytu), co pozwala przypuszczać narzucanie rozkładu łańcuszków zbrojenia przez fazę osnowy  $\beta$ .

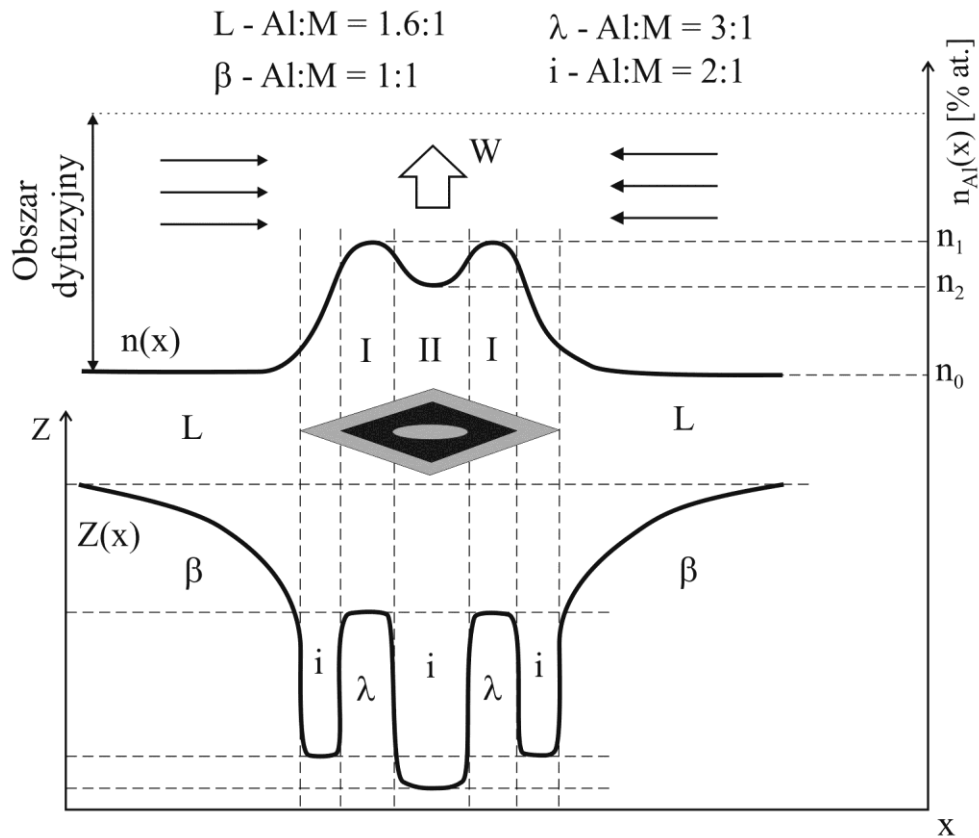


Rys. 86. Schemat ułożenia przestrzennego włókien fazy  $\lambda$  w kompozycie na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  o osnwie fazy  $\beta$

Podczas krzepnięcia stopu w ustalonych warunkach, front krzepnięcia przesuwa się ze stałą prędkością  $W$  (Rys. 87). W początkowym stadium procesu, kiedy roztop ma skład chemiczny  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  (procentowa zawartość Al –  $n_0$ ), stosunek zawartości aluminium do pozostałych metali (Al : M) ma wartość 1,6 : 1. Jeżeli zawartość Al jest mniejsza niż w cieczy wyjściowej  $L$ , na przykład Al:M = 1:1, jak ma to miejsce dla fazy  $\beta$  (Al(Cu,Fe)), wtedy krzepnięcie tej fazy powoduje redystrybucję w obszarze dyfuzyjnym głównego składnika jakim jest w tym przypadku Al. Atomy Al dyfundują wzdłuż osi  $x$  poza obszary cieczy, z której krzepnie faza  $\beta$ , powodując wzrost zawartości procentowej Al pomiędzy tymi obszarami (strzałki – Rys. 87). Wzrost zawartości Al w strefie I do poziomu  $n_1$  sprzyja krzepnięciu fazy  $\lambda$  ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ), dla której stosunek Al : M wynosi 3 : 1. W strefie II zawartość procentowa Al jest mniejsza ( $n_2$ ), co wynika ze zwiększenia zapotrzebowania na nie w strefie I, dla wzrastającej fazy  $\lambda$ . Procesy dyfuzyjne nie są w stanie zapewnić w strefie II dostatecznej ilości Al, którego zawartość procentowa w tej strefie obniża się do  $n_2$ . To powoduje, że faza  $\lambda$  krzepnie w formie rurki (strefa I), w której środku powstaje rdzeń (strefa II). Zawartość procentowa Al na poziomie  $n_2$  odpowiada stosunkowi Al : M = 2 : 1. Ułatwia to krzepnięcie z cieczy fazy kwazikrystalicznej  $i$ . Przy zewnętrznych krawędziach strefy I w temperaturze

882°C tworzy się obszar fazy kwazikrystalicznej  $i$ . Faza ta nie powstaje z cieczy, lecz w wyniku przemiany perytektycznej  $\lambda + \beta + L \rightarrow i$ . Z uwagi na chronologię procesu krzepnięcia, fazę  $i$  tworzącą się w rdzeniu można nazwać fazą pierwotną, a fazę  $i$  tworzącą zewnętrzną powłokę – fazą wtórną [77].

Front krzepnięcia w przypadku tworzenia tego typu kompozytów nie jest frontem płaskim w skali mikroskopowej, a jego kształt można w przybliżeniu opisać krzywą  $Z(x)$  (Rys. 87). Kształt ten wiąże się z faktem, że wzdłuż osi  $Z$  następuje wzrost temperatury (gradient temperatury  $dT/dZ > 0$ ) a temperatura krzepnięcia faz  $i$ ,  $\lambda$  i  $\beta$  wynoszą odpowiednio 780°C, 1160°C i 1310°C.



Rys. 87. Hipotetyczny rozkład zawartości procentowej Al ( $n(x)$ ) w obszarze dyfuzyjnym i kształt frontu krzepnięcia  $Z(x)$ ; dla przejrzystości rysunku zmiany  $Z(x)$  i  $n_{Al}(x)$  znacznie zwiększono;  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – zawartość % Al

## 26. Wnioski

### ***26.1. Dotyczące obydwu stopów – Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co***

- Metoda Bridgmana oraz zmodyfikowana metoda nachylonego frontu krystalizacji (mIFC) umożliwiają uzyskanie stabilnych włóknistych kompozytów stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne.
- Dla metody Bridgmana, jak i metody mIFC, istnieje ograniczony zakres prędkości krzepnięcia, przy których można otrzymać stabilne kompozyty na bazie stopów odpowiednio  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  oraz  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ , z monokrystaliczną osnową (Tab. 20).

### ***26.2. Dotyczące stopów Al-Cu-Fe***

- W przypadku metody Bridgmana i składu wyjściowego stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ , kompozyt CQ o zbrojeniu włóknistym i monokrystalicznej osnowie tworzy się przy prędkościach krzepnięcia 0,1 mm/min. i niższych, a wraz z ich obniżaniem następuje podwyższanie doskonałości struktury włókien.
- Zwiększenie prędkości krzepnięcia stopów o składzie  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  powyżej prędkości 0,1 mm/min. powoduje zmianę kształtu przekroju poprzecznego włókien zbrojenia z regularnego rombowego na nieregularny oraz zmianę osnowy z monokrystalicznej na polikrystaliczną.
- Z zaproponowanego modelu krzepnięcia kompozytu na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ , opartego o wieloskładnikową dyfuzję w warstwie cieczy przed frontem krzepnięcia wynika, że kwazikrystaliczna faza *i* występuje w zbrojeniu w dwóch postaciach – pierwotnej i wtórnej.
- Moduł Younga, określony w próbie jednoosiowego rozciągania dla kompozytów na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  z osnową polikrystaliczną i monokrystaliczną fazy  $\beta$  o zorientowaniu osi typu  $[111]_{\beta}$  równoległe do osi rozciągania wynosi odpowiednio 120 GPa ( $\pm 15$  GPa) i 134 GPa ( $\pm 15$  GPa). Z tego wynika, że jego wartość jest o około 20 % wyższa w przypadku kompozytów o osnowie monokrystalicznej.
- W zakresie temperatur od 100°C do 650°C wartość modułu Younga obniża się w każdym kolejnym cyklu, co sugeruje prawdopodobne, postępujące naruszanie wiązań na granicy zbrojenie-osnowa.

- Pękanie kompozytów o zorientowaniu osi rozciągania równoległe do kierunku typu [111] osnowy (faza  $\beta$ ), następuje po jej wzrostowych granicach niskokątowych, przy odkształceniach rzędu 1,0-1,2 % i ma cechy charakterystyczne dla pękania kruchego.
- Przewodnictwo temperaturowe, określone dla kompozytów na bazie stopu  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  w kierunku poprzecznym i wzdłużnym do osi włókien zbrojenia wynosi odpowiednio  $0,221 \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) i  $0,216 \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Wynika z tego, że jego wartość jest o około 2,7 % wyższa w kierunku poprzecznym.

### **26.3. Dotyczące stopów Al-Cu-Co**

- W przypadku stopu  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$ , krzepnącego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. oraz stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  krzepnącego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. tworzą się stabilne kompozyty odpowiednio z polikrystaliczną lub monokrystaliczną osnową. Jedynie metoda mIFC pozwala otrzymać ze stopu Al-Cu-Co włókniste kompozyty CQ z monokrystaliczną osnową (Tab. 20).
- Krystalizacja stopu o składzie  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$  metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. umożliwia otrzymanie kompozytów dwuskalowych, (tzw. „two-scale composites”), zawierających ortogonalną siatkę włókien fazy krystalicznej  $T$ , o średnicach przekroju skali nanometrycznej oraz włókien równoległych do osi krzepnięcia, zawierających fazę kwazikrystaliczną  $D$  o średnicy skali mikrometrycznej.
- Wartość modułu Younga, określona w próbie jednoosiowego rozciągania dla kompozytów na bazie stopu  $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$  z osnową monokrystaliczną (faza  $T$ ) o kierunku typu [001] zorientowanym pod kątem około  $40^\circ$  do osi rozciągania, wynosi 230 GPa ( $\pm 15 \text{ GPa}$ ).
- Pękanie takich kompozytów następuje po utworzonych w procesie odkształcenia granicach niskokątowych osnowy (faza  $T$ ), przy odkształceniach rzędu 0,40-0,43 % i ma cechy charakterystyczne dla pękania kruchego.

## 27. Literatura

- [1] <http://reference.iucr.org/dictionary/>
- [2] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec „Krystalografia”, PWN, Warszawa, 2001
- [3] T. Penkala „Zarys krystalografii”, PWN, Warszawa, 1983
- [4] J. Wolny „Kwazikryształy i inne dwuwymiarowe układy o zabronionej symetrii”, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1991
- [5] Z.M. Stadnik (ed.) „Physical properties of quasicrystals”, Springer, Berlin, 1999
- [6] K. Hiraga; „The Structure of Quasicrystals Studied by Atomic-Scale Observations of Transmission Electron Microscopy”, Advances in Imaging and Electron Physics, 122, Elsevier, Cambridge, 2002
- [7] W. Bogdanowicz, „Otrzymywanie, realna struktura i geometria odkształcenia plastycznego monokwazikryształów stopu Al-Cu-Co”, rozprawa habilitacyjna, Katowice, 2005
- [8] M.R. Surowiec „Kwazikryształy”, WNT, Warszawa, 2008
- [9] J.M. Dubois „Useful quasicrystals”, World Scientific, Singapore, 2005
- [10] J.B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (ed) “Quasicrystals: an introduction to structure, physical properties, and applications”, Springer, Berlin, 2002
- [11] J. Żmija, „Podstawy teorii wzrostu monokryształów”, PWN, Warszawa, 1987
- [12] **Z. Wokulski, W. Gurdziel, J. Krawczyk, Solid State Phenomena 130, s.233 (2007)**
- [13] K. Przybyłowicz „Metaloznawstwo”, WNT, Warszawa, 1999
- [14] E. Huttunen-Saarivirta; J. Alloys Compd. **363**, s.150 (2004)
- [15] H.R. Trebin (ed) „Quasicrystals, structure and physical properties”, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [16] W. Bogdanowicz; Mater. Sci. Eng., A **372**, s.91 (2004)
- [17] A. Matsumuro, J. Fujita, K. Kato; J. Mater. Sci. Lett. **16**, s.2032 (1997)
- [18] E.S. Humphreys, P.J. Warren, A. Cerezo; Mater. Sci. Eng., A **250**, s.158 (1998)
- [19] X.Y. Yang, E.A. Rorhko, D.J. Sordellet; Philos. Mag. **86**, 3–5, s.309 (2006)
- [20] S. Yi, K.B. Kim, E. Fleury, W.T. Kim, D.H. Kim; Mater. Lett. **52**, s.75 (2002)
- [21] P. Barua, V. Srinivas, B.S. Murty; Philos. Mag. A **80**, 5, s.1207 (2000)

- [22] A. Boczkowska, J. Kapuściński, K. Puciłowski, S. Wojciechowski "Kompozyty", Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2000
- [23] L.A. Dobrzański „Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”, WNT, Warszawa, 2002
- [24] J. German „Podstawy mechaniki kompozytów włóknistych”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2001
- [25] J.Bieniaś „Struktura i właściwości materiałów kompozytowych” - opracowanie, Politechnika Lubelska, Lublin, 2002
- [26] I. Hyla, J. Śleziona „Kompozyty, elementy mechaniki i projektowania”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004
- [27] A.I. Goldman, D.J. Sordet, P.A. Thiel, J.M. Dubois „New horizons in quasicrystals”, World Scientific, Singapur, 1997
- [28] P. Sainfort, B. Dubost; J. Phys. C3, **48**, s.407 (1987)
- [29] A.P. Tsai, K. Aoki, I. Akihisa, T. Masumoto; J. Mater. Res. **8**, 1, s.5 (1993)
- [30] F. Schürack, J. Eckert, L. Schultz; Philos. Mag. **83**, s.807 (2003)
- [31] M.Y. Zheng, X.G. Qiao, S.W. Xu, K. Wu, S. Kamado, Y. Kojima; J. Mater. Sci. Lett. **40**, s.2587 (2005)
- [32] B.C. Anderson, P.D. Bloom, K.G. Baikerikar, V.V. Sheares, S.K. Mallapragada; Biomaterials, **23**, s.1761 (2002)
- [33] E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim; Met. Mater. **6**, 5, s.415 (2000)
- [34] F. Tang, I.E. Anderson, S.B. Biner; Mater. Sci. Eng., A **363**, s.20 (2003)
- [35] G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, R. Schaller, T.El Kabir; J. Alloys Compd. **493**, s.453 (2010)
- [36] S. Kenzari, P. Weisbecker, M. Curulla, G. Geandier, V. Fournee, J.M. Dubois; Philos. Mag. **88**, 5, s.755 (2008)
- [37] E. Fraś „Krystalizacja Metali”, WNT, Warszawa, 2003
- [38] S.C. Tjong, Z.Y. Ma; Mater. Sci. Eng., R **29**, s.49 (2000)
- [39] F. Tang, T. Gnäupel-Herold, H. Prask, I.E. Anderson; Mater. Sci. Eng., A **399**, s.99 (2005)
- [40] V.V. Cherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, E. V. Shelekhov, A. I. Laptev, A. A. Stepashkin, V. D. Danilov; Phys. Met. Metall. **104**, 5, s.497 (2007)
- [41] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, V. D. Danilov; Crystallogr. Rep. **52**, 6, s.953 (2007)
- [42] T.A. Passos, R.M. Gomes, T.A. Melo, S.J. Lima; Mater. Sci. Forum, **643**, s.125 (2010)

- [43] X.P. Yong, I.T. Chang, I.P. Jones; Powder Metall. **49**, 2, s.140 (2006)
- [44] M.Y. Zheng, X.G. Quiao, S.W. Xu, K. Wu; J. Mater. Sci. Lett. **40**, s.2587 (2005)
- [45] E. Fleury, S.M. Lee, G. Choi; J. Mater. Sci. **36**, 963 (2001)
- [46] E. Fleury, H.J. Chang, D.H. Kim, W.T. Kim; Mater. Sci. Forum, **475**, s.3359 (2005)
- [47] Y. Zhang, S. Yu, Y. Song, X. Zhu; J. Alloys Compd. **464**, s.575 (2008)
- [48] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto; Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 9, s.1505 (1987)
- [49] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, M. Harmelin; Mater. Sci. Eng. A **133**, s.383 (1991)
- [50] L. Zhang, R. Luck; Z. Metallkde. **94**, 2, s.91 (2003)
- [51] L. Zhang, R. Luck; Z. Metallkde. **94**, 2, s.108 (2003)
- [52] D. Holland-Moritz, J. Schroers, B. Grushko, D.M. Herlach, K. Urban; Mater. Sci. Eng., A **226-228**, s.976 (1997)
- [53] B. Grushko, T. Velikanova; Calphad **31**, s.217 (2007)
- [54] K.B. Kalmykov, N.L. Zvereva, S.F. Dunaev, N.V. Kazennov, E.V. Tat'yanin, G.V. Semernin, N.E. Dmitrieva, Yu.V. Balykova; Moscow Univ. Chem. Bull. **64**, 2, s.99 (2009)
- [55] L. Zhang; J. Alloys Compd. **342**, s.53 (2002)
- [56] V. Raghavan; J. Phase Equilib. Diffus. **26**, 1, s.59 (2005)
- [57] A.P. Tsai; Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, s.1 (2008)
- [58] G. Effenberg (ed) „Ternary Alloy Systems, Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data” Springer, Berlin, 2005
- [59] K. Edagawa; Philos. Mag. Lett. **61**, 3, s.107 (1990)
- [60] L.M. Zhang, P. Gille; J. Alloys Compd. **370**, s.198 (2004)
- [61] S. Mi, B. Grushko, C. Dong, K. Urban; J. Alloys Compd. **354**, s.148 (2003)
- [62] B. Grushko; Phil. Mag. Lett. **66**, 3, s.151 (1992)
- [63] B. Grushko; Phase Transitions, **44**, s.99 (1993)
- [64] V. Raghavan; J. Phase Equilib. Diffus. **29**, 3, s.267 (2008)
- [65] W. Bogdanowicz, Arch. Mater. Sci. **26**, 3, s.149 (2005)
- [66] K. Kajiyama, K. Edagawa, T. Suzuki, S. Takeuchi; Philos. Mag. Lett. **80**, 1, s.49 (2000)
- [67] W. Bogdanowicz, M. Gigla; Arch. Mater. Sci. **26**, 3, s.195 (2005)
- [68] X. Liu, J. Li, G. Yang; J. Mater. Sci. **40**, s.5255 (2005)
- [69] Yu. Kh. Vekilov, É.I. Isaev; Crystallogr. Rep. **52**, 6, s.932 (2007)
- [70] T. Janssen; Z. Kristallogr. **223**, s.742 (2008)



- [71] M. Kleman; Eur. Phys. J. B **31**, s.315 (2003)
- [72] K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto; Philos. Mag. A **73**, s.387 (1996)
- [73] W. Bogdanowicz, Archiwum Nauki o Mat. **22**, 4, s.285 (2001)
- [74] W. Bogdanowicz; J. Cryst. Growth **240**, s.255 (2002)
- [75] J.Ciba, J. Trojanowska, M. Zołotajkin „Mała encyklopedia pierwiastków”, WNT, Warszawa, 1996
- [76] W. Bogdanowicz, Z. Bojarski; J. Cryst. Growth **147**, s.369 (1995)
- [77] **J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, T. Goryczka; Cryst. Res. Technol. 45, 12, s. 1321**
- [78] G. Rosas J. Reyes-Gasga, R. Pérez; Mater. Charact. **58**, s.765 (2007)
- [79] **J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, T. Goryczka; Philos. Mag. 90, 30, s.3987 (2010)**
- [80] **W. Bogdanowicz, J. Krawczyk; Solid State Phenomena, 163, s.278 (2010)**

## Spis rysunków

Rys. 1. Klaster Mackay'a (a), klaster Bergmana (b) i ułożenie atomów w klastrze Mackay'a wzdłuż osi 5-krotnej .....	10
Rys. 2. Klaster kolumnowy kwazikryształu dekalnego o okresie translacji 1,2 nm oraz rozłożenie atomów wzdłuż osi kolumny (a)(b) [6], pentagonalna kolumna wewnętrzna klastrów podstawowych (c) i rozmieszczenie atomów w warstwach klastru stopu Al-Cu-Co (d) [7] .....	11
Rys. 3. Ikosaedr – dwudziestokąt foremny .....	12
Rys. 4. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 900°C [56] .....	26
Rys. 5. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 800°C [56] .....	26
Rys. 6. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 700°C [56] .....	26
Rys. 7. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 600°C [56] .....	27
Rys. 8. Fragment przekroju diagramu równowagi fazowej Al-Cu-Fe przy stałej zawartości Fe - 12 % at. [58] .....	27
Rys. 9. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 900°C [64] .....	29
Rys. 10. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 800°C [64] .....	29
Rys. 11. Fragment izotermicznego przekroju diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Co w 600°C [64] .....	30
Rys. 12. Hipotetyczny przekrój układu równowagi fazowej Al-Cu-Co przy stałej zawartości Cu – 17,5 % at. [65] .....	30
Rys. 13. Dwuwarstwowe klaster struktury fazy dekalnej D stopu Al-Cu-Co [67] .....	31
Rys. 14. Jednowymiarowa sieć kwazikrystaliczna otrzymana poprzez rzutowanie dwuwymiarowej sieci regularnej na oś X (przestrzeń fazowa) i opisana przy pomocy sekwencji ciągu Fibonacciego (a) i zmiana konfiguracji rombów w pokryciach Penrose'a .....	34
Rys. 15. Schemat etapów procesu otrzymywania kompozytów CQ .....	41
Rys. 16. Piec Garricast (a) oraz widok komory wzrostowej podczas nagrzewania wsadu (b) .....	43
Rys. 17. Wlewek otrzymany w procesie przetapiania wstępnego, przeznaczony do krzepnięcia kierunkowego metodą Bridgmana (a) oraz mIFC (b) .....	44
Rys. 18. Schemat układu do otrzymywania kompozytów CQ metodą Bridgmana .....	45
Rys. 19. Schemat komory wzrostowej stanowiska BCG-256 .....	46
Rys. 20. Schemat ułożenia frontu krzepnięcia w metodzie IFC (a) i mIFC (b); pole zaciemnione przedstawia front krzepnięcia .....	47
Rys. 21. Schemat układu do otrzymywania kompozytów CQ metodą mIFC .....	48
Rys. 22. Schemat komory wzrostowej stanowiska do otrzymywania kwazikryształów metodą mIFC .....	49
Rys. 23. Rozkład temperatury T(X,Y) (a) oraz ułożenie izoterm na powierzchni płytki z leukosafiru P (b); linią przerywaną zaznaczono kontur płytki wsadu, jaśniejsze obszary odpowiadają wyższej temperaturze .....	50
Rys. 24. Fragment przekroju izotermicznego diagramu równowagi fazowej stopu Al-Cu-Fe w 600°C [56] z zaznaczonym obszarem wyboru wyjściowych składów chemicznych .....	51

Rys. 25. Fragment przekroju izotermicznego diagramu fazowego stopu Al-Cu-Co w 600°C [64] z zaznaczonym obszarem wyboru wyjściowych składów chemicznych.....	53
Rys. 26. Kształty wlewków otrzymanych metodą Bridgmana (a) i mIFC (b).....	54
Rys. 27. Sposób przygotowywania wlewków do badań: cięcie elektroiskrowe (a) i zeszlifowanie warstw zewnętrznych I i III (b); I - warstwa mono-kwazikrystaliczna, II - warstwa kompozytowa, III - warstwa porowata.....	55
Rys. 28. Przykładowe próbki do badań zależności naprężenie-odkształcenie w próbie jednoosiowego rozciągania (a) i do badań przewodnictwa temperaturowego (b).....	56
Rys. 29. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego z prędkością 0,05 mm/min. (promieniowanie $CoK\alpha_1$ ) .....	58
Rys. 30. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego z prędkością 0,02 mm/min. (promieniowanie $CoK\alpha_1$ ) .....	59
Rys. 31. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{60}Cu_{26}Fe_{14}$ otrzymanego z prędkością 0,05 mm/min. (promieniowanie $CoK\alpha_1$ ) .....	60
Rys. 32. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{65}Cu_{32,9}Co_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 5 mm/min. (promieniowanie $CuK\alpha$ ) .....	62
Rys. 33. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{65}Cu_{32,9}Co_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (promieniowanie $CuK\alpha$ ) .....	63
Rys. 34. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (promieniowanie $CoK\alpha_1$ ).....	64
Rys. 35. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ , kierunek [001] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej .....	66
Rys. 36. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ , kierunek [110] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej .....	67
Rys. 37. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ , kierunek [001] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej .....	68
Rys. 38. Lauegram otrzymany dla kompozytu stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ , kierunek [010] osnowy jest równoległy do pierwotnej wiązki rentgenowskiej .....	68
Rys. 39. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. wraz z zaznaczonymi kątami pomiędzy łańcuszkami zbrojenia (a)(b) i kątami rombów poprzecznego przekroju włókna (c) .....	72
Rys. 40. Mikrofotografie zglądów równoległych do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (a), 0,02 mm/min. (b) oraz 0,01 mm/min. (c) .....	73
Rys. 41. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. wraz z zaznaczonymi kątami pomiędzy „tunelami” braku zbrojenia .....	74
Rys. 42. Mikrofotografie zglądu równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{32,9}Co_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 10 mm/min. ....	75

Rys. 43. Mikrofotografie zglądu równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia Z kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{33,7}Co_{1,3}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. ....	75
Rys. 44. Mikrofotografia zglądu wykonanego w płaszczyźnie XY (Rys. 26) kompozytu na bazie stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ otrzymanego metodą mIFC (a) i granicy między warstwą kompozytową K, a mono kwazikrystaliczną M wlewka (b).....	76
Rys. 45. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) .....	77
Rys. 46. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu o składzie $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (a), schemat ułożenia włókien zbrojenia wraz z kątami rombów (b) i powiększona mikrofotografia pojedynczego włókna (c) (technika SE) .....	78
Rys. 47. Mikrofotografia zglądów równoległego (a) i prostopadłego (b) do kierunku krzepnięcia kompozytu o składzie $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (technika BSE) .....	79
Rys. 48. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{58}Cu_{37}Fe_5$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) .....	80
Rys. 49. Mikrofotografie struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,07 mm/min. (technika SE) .....	80
Rys. 50. Mikrofotografia struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu $Al_{60}Cu_{26}Fe_{14}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) .....	81
Rys. 51. Mikrofotografia struktury form wzrostowych kompozytu na bazie stopu $Al_{60}Cu_{26}Fe_{14}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) .....	81
Rys. 52. Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,1 mm/min. (technika SE).....	82
Rys. 53. Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu $Al_{60}Cu_{26}Fe_{14}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. z widocznymi dekoracjami powierzchni ścian bocznych i powierzchnią pęknięcia (technika SE) .....	83
Rys. 54. Mikrofotografia formy wzrostowej w postaci dodekaedru kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,1 mm/min. z widocznymi dekoracjami powierzchni ścian bocznych (technika SE) .....	83
Rys. 55. Mikrofotografie przekroju równoległego (a) (płaszczyzna XY, Rys. 26) i prostopadłego (b) (płaszczyzna ZY, Rys. 26) do kierunku krzepnięcia, kompozytu na bazie stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) .....	84
Rys. 56. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia (a) i mikrofotografia morfologii włókna zbrojącego (b) kompozytu na bazie stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika SE) .....	85
Rys. 57. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{33,7}Co_{1,3}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika SE) .....	86
Rys. 58. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $Al_{65}Cu_{32,9}Co_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (technika BSE) .....	87

Rys. 59. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. (technika BSE) (a) i przełomu próbki z zaznaczonymi przykładowymi płaszczyznami pęknięcia oraz rozmieszczeniem na nich nanowłókien (b) (technika SE) .....	87
Rys. 60. Mikrofotografie zglądów prostopadłych do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{32,9}\text{Co}_{2,1}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 2 mm/min. z uwidocznionymi pęknięciami (technika SE).....	88
Rys. 61. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_5$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej.....	90
Rys. 62. Mikrofotografia formy wzrostowej fazy tetragonalnej $\omega$ kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej .....	91
Rys. 63. Mikrofotografia formy wzrostowej fazy kwazikrystalicznej i kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,05 mm/min. (technika SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej.....	92
Rys. 64. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{12}$ otrzymanego metodą Bridgmana z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej.....	93
Rys. 65. Mikrofotografia zglądu prostopadłego do kierunku krzepnięcia kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (technika BSE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej.....	94
Rys. 66. Mikrofotografia morfologii włókna zbrojącego kompozytu na bazie stopu $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_9$ otrzymanego metodą mIFC z prędkością 0,5 mm/min. (SE) wraz z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej .....	95
Rys. 67. Kształt próbki do badań metodą topografii oraz powiększenie miejsca pęknięcia (a), topogramy otrzymane dla próbki nieodkształconej (b), o odkształceniu 0,40 % (c) i 0,60 % (d) $b_1$ , $c_1$ , $d_1$ – płaszczyzna XZ (refl. 111 fazy $\beta$ ), $b_2$ , $c_2$ , $d_2$ – płaszczyzna YZ (refl. 135 fazy $\beta$ ), promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ .....	97
Rys. 68. Zależność naprężenie-odkształcenie kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Fe otrzymana podczas badań metodą topografii rentgenowskiej .....	98
Rys. 69. Kształt próbki do badań metodą topografii oraz powiększenie miejsca pęknięcia (a), topogramy otrzymane dla próbki nieodkształconej (b), o odkształceniu 0,28 % (c) i 0,38 % (d) płaszczyzna XY (refl. 020 fazy T), promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ .....	99
Rys. 70. Zależność naprężenie odkształcenie kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Co otrzymana podczas badań metodą topografii rentgenowskiej .....	100
Rys. 71. Schemat stanowiska pomiarowego do próby jednoosiowego rozciągania .....	101
Rys. 72. Kształt próbki kompozytowej przeznaczonej do badań w próbie jednoosiowego rozciągania .....	102
Rys. 73. Diagram opisujący parametry stosowane przy badaniu jednoosiowego rozciągania .....	102

Rys. 74. Zależność $\sigma(\epsilon)$ dla próby jednoosiowego rozciągania kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ w temperaturze pokojowej .....	103
Rys. 75. Zależność $\sigma(\epsilon)$ dla próby jednoosiowego rozciągania kompozytu na bazie stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ w temperaturze pokojowej .....	104
Rys. 76. Przykładowe zależności $\sigma(\epsilon)$ otrzymane dla pojedynczego cyklu obciążanie odciążanie kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ w temperaturze pokojowej .....	105
Rys. 77. Przykładowe zależności $\sigma(\epsilon)$ otrzymane dla pojedynczego cyklu obciążanie odciążanie kompozytu na bazie stopu $Al_{73,5}Cu_{17,5}Co_9$ w temperaturze pokojowej .....	105
Rys. 78. Próbka do badań w próbie jednoosiowego rozciągania, kompozytu na bazie stopu Al-Cu-Co po wstępnym obciążeniu, z uwidocznionym pęknięciem uchwytu .....	106
Rys. 79. Porównanie przykładowych zależności $\sigma(\epsilon)$ otrzymanych w temperaturach 350°C, 500°C i 650°C podczas procesu obciążania (a) i odciążania (b); kompozyty na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ .....	106
Rys. 80. Przykładowe zależności $\sigma(\epsilon)$ otrzymane przy cyklicznych procesach obciążenie-odciążenie w temperaturze 350°C (a) i 650°C (b); kompozyty na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ .....	107
Rys. 81. Przykładowa zależność modułu Younga od temperatury dla kompozytów Al-Cu-Fe .....	108
Rys. 82. Przykładowe elektronogramy otrzymane dla fazy kwazikrystalicznej ikosaedrycznej i (a) i dekadagonalnej D (b) .....	109
Rys. 83. Przykładowy elektronogram otrzymany dla kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej i (a) z powiększonymi wybranymi rzędami refleksów (b)(c) .....	110
Rys. 84. Przykładowy elektronogram otrzymany dla kwazikrystalicznej fazy dekadagonalnej D (a) z powiększonymi charakterystycznymi rzędami słabych refleksów o ułożeniu nieliniowym (b) i liniowym (c) .....	111
Rys. 85. Przekrojowy schemat ułożenia włókien w kompozycie na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ ; osnowa kompozytu – faza $\beta$ .....	119
Rys. 86. Schemat ułożenia przestrzennego włókien fazy $\lambda$ w kompozycie na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ o osnowie fazy $\beta$ .....	120
Rys. 87. Hipotetyczny rozkład zawartości procentowej Al ( $n(x)$ ) w obszarze dyfuzyjnym i kształt frontu krzepnięcia $Z(x)$ ; dla przejrzystości rysunku zmiany $Z(x)$ i $nAl(x)$ znacznie zwiększono; $n_0$ , $n_1$ , $n_2$ – zawartość % Al .....	121

## Spis tabel

Tab. 1. Zestawienie wybranych właściwości aluminium .....	38
Tab. 2. Zestawienie wybranych właściwości miedzi.....	39
Tab. 3. Zestawienie wybranych właściwości żelaza.....	40
Tab. 4. Zestawienie wybranych właściwości kobaltu.....	40
Tab. 5. Wyjściowe składy chemiczne i parametry otrzymywania kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Fe .....	52
Tab. 6. Wyjściowe składy chemiczne i parametry otrzymywania kompozytów na bazie stopów Al-Cu-Co .....	53
Tab. 7. Zestawienie faz zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopu Al-Cu-Fe .....	61
Tab. 8. Zestawienie faz zidentyfikowanych w otrzymanych kompozytach na bazie stopów Al-Cu-Co.....	65
Tab. 9. Zestawienie zależności rodzaju osnowy, stabilności i występowania faz kwazikrystalicznych od parametrów otrzymywania i wyjściowego składu chemicznego dla kompozytów Al-Cu-Fe .....	69
Tab. 10. Zestawienie zależności rodzaju osnowy, stabilności i występowania faz kwazikrystalicznych od parametrów otrzymywania i wyjściowego składu chemicznego dla kompozytów Al-Cu-Co .....	70
Tab. 11. Wartości kątów zaznaczonych na Rys. 39.....	72
Tab. 12. Wartości kątów zaznaczonych na Rys. 41.....	74
Tab. 13. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 61.....	90
Tab. 14. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 62.....	91
Tab. 15. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 63.....	92
Tab. 16. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 64.....	93
Tab. 17. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 65.....	94
Tab. 18. Skład chemiczny w punktach analizy z Rys. 66.....	95
Tab. 19. Wartości współczynnika przewodnictwa temperaturowego dla kierunku poprzecznego i wzdłużnego do kierunku włókien kompozytu na bazie stopu $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ .....	112
Tab. 20. Zestawienie monokrystaliczności osnowy w zależności od składów chemicznych, prędkości i metod otrzymywania dla stabilnych kompozytów CQ na osnowie stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co .....	117

## Literatura autorska

(Czasopisma z Listy Filadelfijskiej)

1. Z. Wokulski, W. Gurdziel, **J. Krawczyk**, K. Szostek, „Preparation of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}_2$  Solid Solution Crystals”, *Solid State Phenomena*, **130**, s.233 (2007)
2. W. Gurdziel, Z. Wokulski, K. Szostek, **J. Krawczyk**, P. Stępniewski, „Crystallization of  $\text{CoSi}_2$ -Si Eutectic Composites”, *Solid State Phenomena*, **130**, s.83 (2007)
3. **J. Krawczyk**, W. Gurdziel, W. Bogdanowicz, K. Flisiński, „Temperature influence on stress-strain relationship of Al-Cu-Fe Crystal-Quasicrystal composites”, *Solid State Phenomena*, **163**, s.282 (2010)
4. W. Bogdanowicz, **J. Krawczyk**, „X ray topography study of deformed Crystal-Quasicrystal composites of Al-Cu-Fe alloy”, *Solid State Phenomena*, **163**, s.278 (2010)
5. **J. Krawczyk**, W. Bogdanowicz, T. Goryczka, “Microstructure of the Composite with Quasicrystalline Phase Fraction, Obtained by Directional Solidification of  $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$  Alloy”, *Philosophical Magazine*, **90**, 30, s.3987 (2010)
6. **J. Krawczyk**, W. Bogdanowicz, T. Goryczka, „X-ray topography study of deformed composites obtained by directional solidification of Al-Cu-Co alloy”, *Crystal Research and Technology*, **45**, 12, s.1321 (2010)
7. W. Bogdanowicz, Z. Wokulski, **J. Krawczyk**, R. Albrecht, „Characterization of whisker-like crystals grown during the evaporation of Al-Cu-Co alloy”, *Crystal Research and Technology*, **45**, 12, s.1245 (2010)
8. **J. Krawczyk**, W. Bogdanowicz, G. Dercz, W. Gurdziel, „Characterization of  $\text{Al}_{65.0}\text{Cu}_{32.9}\text{Co}_{2.1}$  alloy containing nano-fibres”, *Solid State Phenomena* - skierowane do druku
9. W. Bogdanowicz, **J. Krawczyk**, R. Albrecht, „Characterization of composite based on Al-Cu-Co alloy”, *Solid State Phenomena* - skierowane do druku
10. W. Gurdziel, Z. Wokulski, G. Dercz, **J. Krawczyk**, „Crystallization and microstructure of  $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.22}\text{Si}_2$  solid solution”, *Solid State Phenomena* - skierowane do druku